

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

# **ВІСНИК**

**Донбаської національної академії  
будівництва і архітектури**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

Видається з грудня 1995 року  
Виходить 8 разів на рік

**Випуск 2010-1(81)**

**СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ  
МАТЕРІАЛИ**

Макіївка 2010

### **Засновник і видавець**

Міністерство освіти і науки України

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації КВ № 9643

видано 02 березня 2005 року

Державним комітетом телебачення і радіомовлення України

Автори надрукованих матеріалів несуть відповідальність за вірогідність наведених відомостей, точність даних за цитованою літературою і за використання в статтях даних, що не підлягають відкритій публікації.

У випадку використання матеріалів посилання на «Вісник ДонНАБА» є обов'язковим.

Друкується за рішенням Вченої ради  
Донбаської національної академії будівництва і архітектури  
Протокол № 5 від 25.01.2010

### **Редакційна колегія:**

Горохов Є. В., д.т.н., професор (головний редактор);

Мущанов В. П., д.т.н., професор (відповідальний редактор);

Братчун В. І., д.т.н., професор (заступник головного редактора);

Зайченко М. М., к.т.н., доцент (відповідальний секретар);

Александров В. Д., д.х.т., професор;

Левін В. М., д.т.н., професор;

Петраков О.О., д.т.н., професор;

Вировий В. М., д.т.н., професор;

Висоцький Ю.Б., д.т.н., професор;

Вознесенський В.А., д.е.н., проф.

Золотарев В.А., д.т.н., проф.

Білошенко В.О., д.т.н., с.н.с.

Руденко Н.М., д.т.н., с.н.с.

Коректори М. А. Мовчан, Л. І. Чернишова, Л. В. Юкко  
Програмне забезпечення С. В. Гавенко  
Комп'ютерне верстання Э. А. Гринько

Підписано до друку 15.02.2010 Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.  
Друк різнографічний. Умов. друк. арк. 32.87 Тираж 300 прим. Заказ 087-10

### **Адреса редакції і видавця**

Україна, 86123, Донецька область, м. Макіївка, вул. Державіна, 2,

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Телефони: (0622) 90-29-38; (0623) 22-20-51, (0623) 22-24-67

Тел/факс: (0623) 22-06-16, E-mail: [vestnik@dgasa.dn.ua](mailto:vestnik@dgasa.dn.ua), <http://www.dgasa.dn.ua>

Постановою Президії ВАК України від 09.06.1999 р. №1-05/7 журнал внесено до переліку  
наукових фахових видань із технічних наук

Надруковано у редакційно-видавничому відділі ДонНАБА  
86123, Донецька область, м. Макіївка, вул. Державіна, 2

© Донбаська національна академія  
будівництва і архітектури, 2010

УДК 699/82(235/5)

**Н. С. КОННОВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **О ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЗАТВЕРДЕВШЕЙ БИТУМНОПОЛИМЕРСЕРНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ МАСТИКИ**

С использованием методов ДТА, электронной сканирующей микроскопии, рН-метрии, определения механических и деформационных характеристик определена оптимальная концентрация в битумнополимерсерной эмульсионной мастике 14-16% наполнителя, молотого отвального мартеновского шлака. В этом случае в стабилизированной битумнополимерсерной эмульсионной мастике формируется комбинированная структура, представленная оптимальным сочетанием взаимопроникающих микроструктур коагуляционной через прослойки битумнополимерсерного вяжущего и кристаллизационной — гелевых и кристаллизационных новообразований гидросиликатов- и гидроалюмосиликатов кальция. В стабилизированной мастике обеспечиваются оптимальные значения прочности ( $R_{20}=1,25-1,4$  МПа) и относительного удлинения ( $\epsilon=175-190\%$ ). Затвердевшая модифицированная битумная эмульсионная мастика характеризуется высокой прочностью, водонепроницаемостью ( $W 10$ ), теплостойкостью —  $115^{\circ}\text{C}$ , морозостойкостью  $F>100$  циклов, термостабильностью и коэффициентом водостойкости при длительном водонасыщении  $K_{\text{вд}}=0,83$ .

**стабилизированная битумнополимерсерная эмульсионная мастика, оптимальный состав мастики, стандартные свойства, морозостойкость, термостабильность**

В работах [1-6] показана целесообразность устройства антифильтрационной гидроизоляции на поверхности бетонных и железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию воды и растворов нефтепродуктов, солей, кислот и щелочей из битумноэмульсионных мастик.

Известно, что традиционные нефтяные строительные, кровельные и дорожные битумы, которые составляют основу матрицы битумноэмульсионных паст и мастик не обеспечивают такие важные эксплуатационные характеристики кровельных и гидроизоляционных слоев, сформировавшихся на поверхности бетонных и железобетонных конструкций, как трещиностойкость (не выше —  $40^{\circ}\text{C}$  при раскрытии трещин 0,3 мм) и прочность сцепления с аппретируемой поверхностью (предел прочности сцепления с бетоном при сдвиге 0,2-0,3 МПа). Наиболее эффективным способом расширения интервала пластичности композиционных материалов на основе битума является модификация последнего комплексной добавкой, включающей бутадиенметилстирольный каучук и техническую серу, а в качестве эмульгатора целесообразно использовать комбинированный твердый эмульгатор, а именно, комплекс, представленный гидратированной известью и хризотилowym асбестом, что обеспечивает агрегативную и седиментационную устойчивость модифицированных битумноэмульсионных паст и мастик. Введение в битумноэмульсионную пасту молотого мартеновского шлака позволит в результате взаимодействия кислых оксидов, входящих в его состав с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образовать такие кристаллогидраты, как тоберморит ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), ксонотлит ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ), риверсайдит ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), гиrolит ( $2\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ), гидрогранат ( $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 1,5\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и др., что позволит сформировать в гидроизоляционном слое конденсационно-кристаллизационные структуры [7, 8]. Это обеспечит заданную прочность гидроизоляционного ковра. В тоже время не исследованы деформационно-прочностные характеристики, атмосферостойкость и физические свойства гидроизоляционного слоя штукатурки, устроенной из модифицированных битумных эмульсионных мастик.

При оптимизации концентрации наполнителя, молотого отвального мартеновского шлака в битумнополимерсерной эмульсионной пасте состава: битумнополимерсерное вяжущее (битум

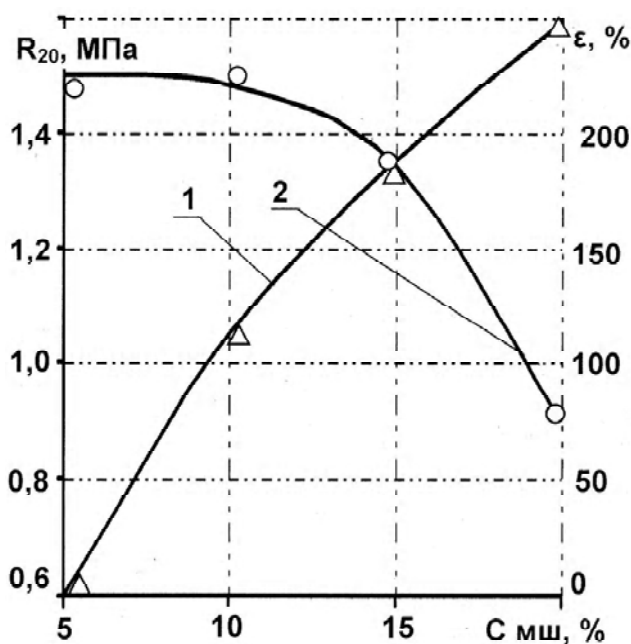
нефтяной дорожный БНД 40/60 - 100 м.ч., модифицированный 2 м.ч. СКМС-30 и технической серой — 40 м.ч. от массы битума); известь гашеная — 16%; хризотил-асбест — 8%, вода 26% до консистенции, характеризуемой глубиной погружения конуса СтройЦНИЛ 12-14 см) в пасту вводили 5, 10, 15 и 20% от ее массы молотого мартеновского шлака и каждый раз добавляли такое количество воды сверх 100%, которое обеспечивало консистенцию по глубине погружения конуса СтройЦНИЛ 12-14 см.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, при концентрации молотого отвального мартеновского шлака в модифицированной битумнополимерсерной мастике свыше 16% резко снижается относительное удлинение.

Это обусловлено тем, что в стабилизированной модифицированной битумнополимерсерной мастике возрастает количество кристаллизационных контактов, обусловленных образованием кристаллогидратов в результате гидратации и гидролиза активированных известью гидравлически активных минералов шлака.

В частности, в работах [9-10] показано, что при гидратации отсева мартеновского шлака формируется во времени гелевая структура (в течение 180 суток). Об этом свидетельствуют следующие факты: неизменность рентгеновских дифрактограмм, за исключением рефлексов карбонатов (кальцитов, магнезитов и др.); существование на кривых ДТА в течение всего срока твердения сильных экзотермических эффектов в области 100-700° С, идентифицируемых как эффект кристаллизации геля при нагревании: наличие на поверхности шлаковых частиц исключительно гелеподобных натечных новообразований и крайне редких кристаллоподобных вторичных веществ или их друз, установленное с помощью сканирующего электронного микроскопа; гетерогенность на микроуровне гелевых новообразований как по составу химических элементов, так и по их количественному соотношению, что доказано лазерным микроанализом и рентгеновским микроанализом; возникновением характерных для геля трещин синерезиса, их залечиванием и появлением новых, зачастую пересекающих старые трещины.

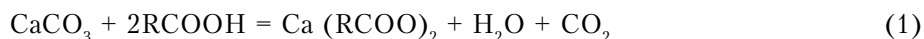
Таким образом, основными факторами формирования гелево-кристаллизационной структуры и упрочнения стабилизированной битумнополимерсерной эмульсионной мастики является синтез кристаллогидратов ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и формирование на их основе кристаллизационных контактов; формирование хемосорбционных микросвязей на границе раздела "эмульгированное битумнополимерсерное вяжущее — частицы молотого отвального мартеновского шлака, активированного известью", например, при взаимодействии асфальтогеновых кислот нефтяного дорожного битума с карбонизированной известью образуются водонерастворимые кальциевые мыла



**Рисунок 1** — Зависимость предела прочности при сжатии при 20° С ( $R_{20}$ , кривая 1) в возрасте 28 суток и относительного удлинения ( $\epsilon$ , кривая 2) стабилизированной модифицированной битумнополимерсерной эмульсионной мастики от массовой концентрации молотого мартеновского шлака  $C_{мш}$ .



(1), а также происходит структурирование пленочного органического вяжущего гидратными новообразованиями шлака:



Анализ показателей твердеющего шлакового камня (табл. 1), которые характеризуют кинетику твердения молотого отсева дробления мартеновского шлака Макеевского металлургического завода, активированного 2% гашеной извести, показывают высокую щелочность материала — 13,08 (без активатора pH=10,13), удерживающейся на этом уровне в течение 60 суток.

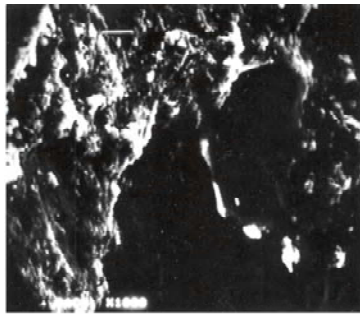
Это свидетельствует об устойчивом и ярко выраженном процессе щелочной активации шлаковых частиц. Поддержание такого уровня pH столь длительное время невозможно объяснить действием исходной щелочной добавки. Вероятно, гашеная известь воздействует как детонатор щелочного взрыва шлака, потенциальная способность которого скрыта в высоком значении основных оксидов  $\text{CaO}+\text{MgO} \approx 56,57-60,75\%$ . Таким образом, введение небольших количеств щелочных активаторов создает своеобразный толчок, нарушающий термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла.

В битумнополимерсерной эмульсионной мастике в стабилизированном состоянии на поверхности ашпретируемых бетонных и железобетонных конструкций с увеличением концентрации наполнителя с гидравлической активностью изменяется соотношение МП (частицы гашеной извести, хризотил-асбеста, молотого шлака) к ОВ (битумнополимерсерное вяжущее). Учитывая то, что в составе битумнополимерсерного вяжущего содержится техническая сера, часть которой находится в коллоидном состоянии и которая выкристаллизовывается во времени, то в этом случае соотношение между минеральной и органической составляющими составляет при 5% МШ-МП:ОВ = 0,81, при 10% МШ — 0,91, при 15% МШ — 1,01, при 20% — 1,11. Ориентировочные расчеты свидетельствуют о том, что при 20% концентрации наполнителя в битумнополимерсерной эмульсионной мастике резко изменяется соотношение между коагуляционными контактами и гелево-кристаллизационными, что приводит к резкому снижению относительного удлинения стабилизированной битумнополимерсерной эмульсионной мастики.

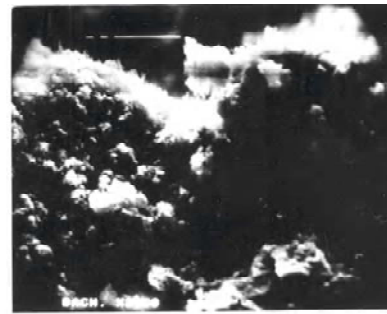
Исходя из концепции эластичной кровли, в соответствии с которой деформации основания кровли (температурные, усадочные и др.) компенсируются эластичностью гидроизоляционного слоя, имеющего полное адгезионное сцепление с основанием и должны иметь относительное удлинение не менее 150% [11, 12], принимаем концентрацию молотого мартеновского шлака в пасте в пределах 14-16% по массе. К тому же во времени продолжается процесс гидратации и гидролиза гидравлически активных минералов частиц мартеновского шлака (рис. 2 и 3), растет количество кристаллизационных и гелевых участков, вследствие дисперсности кристаллогидратных новообразований, что приводит к росту поверхности раздела фаз и усилению жесткости битумнополимерсерных эмульсионных мастик в стабилизированном состоянии при увеличении концентрации наполнителя свыше 16% по массе.

**Таблица 1** — Изменение показателей качества шлакового камня состава в масс. ч.: молотый отвалный мартеновский шлак Макеевского металлургического завода — 100; вода затворения — 15; известь негашеная молотая — 2

Показатели качества шлакового камня	Сроки гидратации, сутки						годы	
	исх.	1	28	60	90	180	1	2
Предел прочности при сжатии, МПа	—	0,5	2,8	4,3	5,8	5,5	14,4	14,7
Коэффициент линейной деформации, %	—	0,32	1,88	1,654	2,14	1,68	2,29	1,98
Общая потеря массы по ТГ, %	7,36	7,58	9,29	9,16	9,66	8,97	10,73	10,98
Содержание связанной воды, %	5,18	5,38	6,82	6,20	6,74	5,36	6,31	5,84
Содержание CO <sub>2</sub> , %	2,18	2,21	2,48	2,86	2,93	3,60	4,42	5,18
pH	13,08	13,03	12,64	12,88	11,87	12,16	10,03	10,26

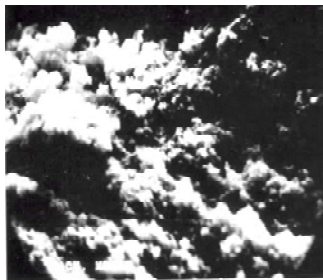


а x 2000



б x 2000

**Рисунок 2** — Электронномикроскопические фотографии разлома затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики в возрасте: а) 28-суток; б) 6 месяцев.



а x 2000



б x 2000

**Рисунок 3** — Электронномикроскопические фотографии разлома затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики в возрасте: а) 1 год; б) 2 года (участки друз карбонизированной извести).

Показатели качества, которые характеризуют поведение затвердевшей битумнополимерной эмульсионной мастики на поверхности бетонных конструкций предлагаемого состава, значительно превосходят регламентируемые показатели, которые приведены в ДСТУ Б.В.2.7-108.2001 (ГОСТ 30693-2000) (табл. 2).

Важнейшими свойством как кровельной, так и, прежде всего, гидроизоляционной мастики является длительная водостойкость. При длительном действии воды в порах затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики последняя диффундирует под пленку битума и содействует отслаиванию и частичному её разрушению [13, 14]. Под действием воды на битумоминеральные материалы в последних возникают водонасыщение и вымывание водорастворимых соединений как из органического вяжущего, так и из минеральных материалов.

Наиболее высоким водонасыщением характеризуются битумы с большим кислотным числом (битумы содержат достаточное количество полярных асфальтенов, асфальтеновых кислот и их ангидридов). Вследствие набухания асфальтовяжущего вещества в мастике могут возникать значительные напряжения, в результате действия которых появляются трещины, значительно облегчающие разрушение материала.

Исследователи считают, что основными внутренними факторами, определяющими водостойкость битумоминерального материала являются структура и характер порового пространства композиционного материала, вязкость и тип структуры нефтяного битума, адгезия органического вяжущего к поверхности минеральных материалов [15].

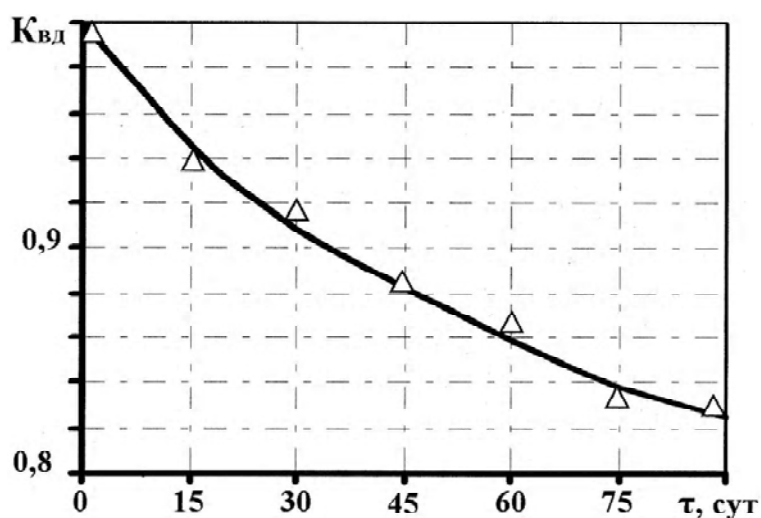
Однозначно, чем выше плотность битумоминерального материала, тем выше его коррозионная стойкость.

Определение водостойкости осуществляли в условиях длительного водонасыщения. Образцы насыщали водой в условиях вакуума, затем помещали в эксикатор с водой, температура которой поддерживалась в пределах  $20 \pm 20^\circ\text{C}$ . Водостойкость образцов — кубиков стабилизированной мастики характеризовалась отношением предела прочности мастики, водонасыщенной в течение 15-90 суток к показателю прочности образцов до водонасыщения (рис. 4).

Данные по изменению коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении показывают, что мастика обеспечивает антифильтрационную гидроизоляцию, а тем более кровельного ковра (рис. 4).

Таблица 2

№ п/п	Показатель	Единица измерения	Величина
1	Плотность	кг/м <sup>3</sup>	1248
2	Водопоглощение по массе в течение 24 часов	%	2,82
3	Набухание по объему	%	0,76
4	Условная прочность	МПа	0,43
5	Относительное удлинение при разрыве	%	175
6	Предел прочности при сжатии	МПа	1,35
7	Гибкость на брус с закругленным радиусом 5,0±0,2 мм при -15 <sup>0</sup> С	—	выдерживает
8	Теплостойкость в течение 5 ч под углом 90 <sup>0</sup> , при температуре	<sup>0</sup> С	115
9	Водонепроницаемость в течение 72 часов при давлении 0,001 МПа	-	выдерживает
10	Максимальное давление водонепроницаемости	МПа	>10



**Рисунок 4** — Зависимость коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении  $K_{вд}$  затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики от времени водонасыщения,  $\tau$ .

Еще более разрушительное действие оказывает вода при замерзании в порах затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики. Разрушение бетона при замораживании в водонасыщенном состоянии обусловлено, в первую очередь тем, что вода, заполнившая макропоры (диаметр пор  $d > 10^{-7}$  м) при переходе в твердое состояние — лед — увеличивается в объеме на 9%. Давление, возникающее в порах битумоминерального материала при льдообразовании, в случае полного заполнения пор водой может достигать 250 МПа. Вследствие этого при водонасыщении в вакууме композиционные материалы могут разрушаться уже после первого цикла замораживания, потому что в этом случае внутренние напряжения в материале значительно превосходят сопротивление материала растягивающим усилиям [16-18].

Кроме того, при колебаниях низких температур большую роль в деструктивных процессах играет различие коэффициентов температурного расширения составляющих мастики и льда.

Основной причиной, вызывающей разрушение гидроизоляционного штукатурного покрытия в условиях, является давление на стенки пор и устья микротрещин, создаваемое замерзающей водой. Повторяемость замерзания и оттаивания приводит к постепенному разупрочнению структуры мастики и к ее разрушению. Сначала начинают разрушаться выступающие грани, затем поверхностные слои и постепенно разрушение распространяется вглубь штукатурного слоя. Установлено, что чем ниже температура замораживания, тем быстрее идет разрушение композиционных материалов. Зимой наружная часть кровельных гидроизоляционных штукатурных слоев промерзает. В это время происходит миграция пара от "тепла" к "холоду", т.е. пар стремится наружу, поскольку его давление при отрицательной температуре ниже, чем при положительной. Например, давление пара при  $+20^{\circ}\text{C}$  2,33кПа, а при  $-10^{\circ}\text{C}$  только 0,27кПа [17].

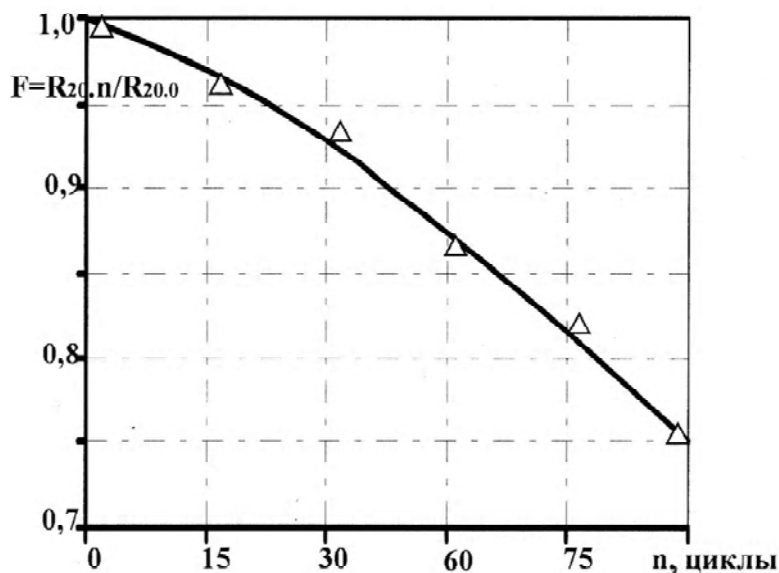
Стремясь выйти наружу, водяной пар попадает в зону низких температур и конденсируется в порах возле наружной грани конструкции (фундамента, несущей конструкции, крыши). Таким образом, поры наружной промерзающей части гидроизоляционной штукатурки обводняются, причем вода прибывает сюда как снаружи (дождь с ветром), так и изнутри (миграция водяного пара). При наступлении даже небольших морозов (от  $-5$  до  $-8^{\circ}\text{C}$ ) вода в крупных порах замерзает и при переходе в лед увеличивается на 9% (плотность льда  $918\text{ кг/м}^3$ ).

Для определения морозостойкости водонасыщенные образцы загружали в морозильную камеру и замораживали при  $T = -18^{\circ}\text{C}$  -  $-20^{\circ}\text{C}$ . Оттаивание замороженных образцов проводили в ванне с водой при температуре  $18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

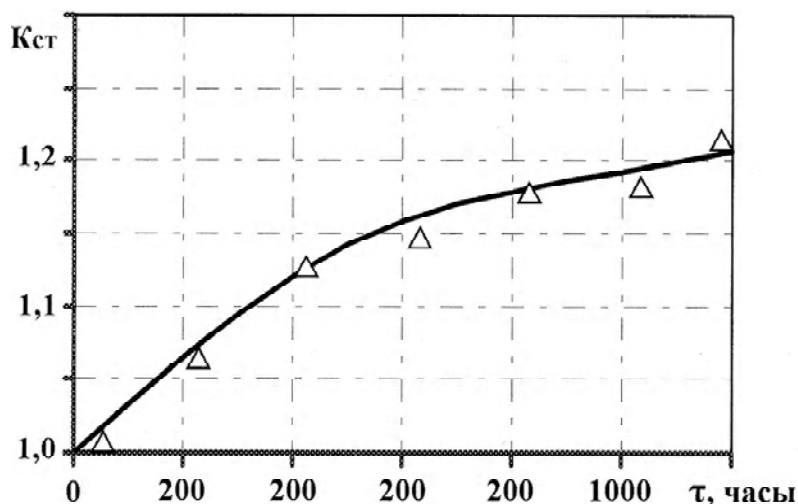
Установлено, что коэффициент морозостойкости стабилизированной битумнополимерсерной эмульсионной мастики после 100 циклов попеременного замораживания — оттаивания составляет  $F=0.74$  (рис. 5).

В процессе эксплуатации модифицированные гидроизоляционные кровельные покрытия подвергаются воздействию климатических факторов, а именно температуры, солнечной радиации, ветра, ультрафиолетового облучения.

В настоящей работе проверялась устойчивость затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики к тепловому старению в климатической камере ИП-1. Температура прогрева при одновременном ультрафиолетовом облучении составляла  $75^{\circ}\text{C}$ . В качестве показателя, характеризующего изменение свойств мастики, принят коэффициент старения  $K_{\text{ст}} = R_{20,\tau} / R_{20,0}$  (где  $R_{20,\tau}$  и  $R_{20,0}$  — предел прочности при сжатии стабилизированной битумнополимерной мастики, прогретой при  $75^{\circ}\text{C}$  в течение  $\tau$  и 0 часов соответственно).



**Рисунок 5** — Зависимость коэффициента морозостойкости  $F$  затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики от количества циклов попеременного замораживания — оттаивания  $n$ :  $R_{20,0}$  — предел прочности при сжатии при  $20^{\circ}\text{C}$  при 0 циклах попеременного замораживания — оттаивания;  $R_{20,n}$  — предел прочности при сжатии при  $20^{\circ}\text{C}$  при  $n$  циклах попеременного замораживания — оттаивания.



**Рисунок 6** — Зависимость коэффициента старения  $K_{ст}$  затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики от времени прогрева в климатической камере ИП при  $75^{\circ}\text{C}$  в течение времени  $\tau$ .

Данные, приведенные на рис. 6, свидетельствуют о термической стабильности гидроизоляционной мастики, работающей в течение 12 лет в натурных условиях (1200 часов в условиях ускоренных испытаний).

Стабильность затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики обусловлена тем, что макромолекулы и надмолекулярные образования СКМС-30, а также частицы технической серы, хризотил-асбеста, мартеновского шлака, гашеной извести сорбируют большую часть низкомолекулярных углеводородов битума и, тем самым, замедляют интенсивность: испарения алкановых углеводородов с температурой кипения до  $300^{\circ}\text{C}$ ; избирательной диффузии углеводородов с молекулярной массой до 400 внутрь минеральных частиц; снижают интенсивность термоокислительной полимеризации ненасыщенных соединений битума из-за меньшей диффузии кислорода воздуха сквозь бронированную пленку органического вяжущего, плотность и когезионная прочность которой значительно выше немодифицированной битумной.

#### Выводы

- С использованием методов ДТА, электронной сканирующей микроскопии, рН-метрии, определения механических и деформационных характеристик определена оптимальная концентрация в битумнополимерсерной эмульсионной мастике 14-16% наполнителя, молотого отвального мартеновского шлака. В этом случае в стабилизированной битумнополимерсерной эмульсионной мастике формируется комбинированная структура, представленная оптимальным сочетанием взаимопроникающих микроструктур коагуляционной через прослойки битумнополимерсерного вяжущего и кристаллизационной — гелевых и кристаллизационных новообразований гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция. В стабилизированной мастике обеспечиваются оптимальные значения прочности ( $R_{20}=1,25-1,4\text{МПа}$ ) и относительного удлинения ( $\epsilon=175-190\%$ ).

- Затвердевшая модифицированная битумная эмульсионная мастика характеризуется высокой прочностью, водонепроницаемостью ( $W 10$ ), теплостойкостью —  $115^{\circ}\text{C}$ , морозостойкостью  $F>100$  циклов, термостабильностью и коэффициентом водостойкости при длительном водонасыщении  $K_{вд}=0,83$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий / С.Н. Попченко. — Л.: Стройиздат, 1981. — 304 с.
2. Трегуб В.Д. Проектирование антикоррозионной защиты строительных конструкций / В.Д. Трегуб. — К.: Будівельник, 1984. — 72 с.
3. Бабиченко В.Я. Производство гидроизоляционных работ / В.Я. Бабиченко, Ю.Н. Зенченко, А.Ф. Бабешко и др. — К.: Будівельник, 1987. — 263 с.
4. Лазько А.Д. Безрулонная гидроизоляция ограждающих конструкций / А.Д. Лазько. — М.: Стройиздат, 1965. — 24 с.

5. Резниченко П.Т. Мастики в строительстве / П.Т. Резниченко, В.Е. Бойко, В.М.Фетисова, Г.И. Середа. — Днепропетровск: Промінь, 1975. — 256 с.
6. Патуроев В.В. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты / В.В. Патуроев, М.Е. Путляев, И.Б. Уварова, Н.Ф. Шестеркина, Г.К. Соловьев, М.А. Хорькова. — М.: Стройиздат, 1975. — 224 с.
7. Коннов Н.С. О закономерностях формирования структуры антифильтрационного асфальтового штукатурного покрытия на поверхности бетонных и железобетонных конструкций на основе модифицированной битумополимерсерной эмульсионной мастики / Н.С. Коннов // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва. — 2008. — Вип. 1(69). — С. 44-47.
8. Братчун В.И. Конструкционные строительные материалы с использованием отсева дробления отвального мартеновского шлака / В.И. Братчун, Н.П. Денисова, А.Н. Бачурин, М.В. Деркач // Вісник Одеської національної академії будівництва і архітектури. — Одеса: Місто майстрів. — 2003. — Вип. 12. — С. 46-51.
9. Братчун В.И. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів / В.И. Братчун, В.О. Золотарев, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов / Макеевка: ДонНАБА, 2006. — 303 с.
10. Bratchun V.I. Influence of alkali activation of vartin slag on the durability of construction bulding products / V.I. Bratchun, A.N. Bachurin, N.P. Nagornaya // International conference. AiKaLi Activated Materials — Research. Production and Utilization/ The project is co financed by the Evropean Union the Evropean Regional Development Fund. — P. 111-121.
11. Тарасов Е. Рассуждения на тему гидроизоляционных материалов / Е. Тарасов // Строительство и ремонт. — 2006. — №3. — С. 9-13.
12. Протасов В. Как обеспечить качество кровли при приемлемых затратах / В. Протасов // Кровельные и гидроизоляционные материалы. — 2008. — №6. — С. 56-57.
13. Гезенцвей Л.Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов / Л.Б. Гезенцвей. — М.: Стройиздат, 1971. — 256 с.
14. Бонченко Г.А. Асфальтобетон: сдвигустойчивость и технология модифицирования полимером / Г.А. Бонченко. — М.: Машиностроение. 1994. — 176 с.
15. Гегелия Д.И., Шемонаева Д.С. Водопоглощение битумов различной активности с разной концентрацией ПАВ / Д.И. Гегелия, Д.С. Шемонаева // Совершенствование технологии строительства асфальтобетонных и других черных покрытий. — Труды СоюзДорНИИ. — М.: 1981. — С. 4-10.
16. Москвин В.И. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.И. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гусев. — М.: Стройиздат, 1980. — 536 с.
17. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. — М.: Высш. шк, 1987. — 415 с.
18. Гусев Б.В. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства / Б.В. Гусев, В.И. Кондращенко, Б.П. Маслов, А.С. Файвусович. — М.: Научный мир, 2006. — 560 с.

М. С. КОННОВ

# ПРО ФІЗИЧНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАБІЛІЗОВАНОЇ БІТУМНОПОЛІМЕРСІРКОВОЇ ЕМУЛЬСІЙНОЇ МАСТИКИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

З використанням методів ДТА, електронної скануючої мікроскопії, рН-метрії, визначення механічних і деформаційних характеристик визначена оптимальна концентрація в бітумнополімерсірковій емульсійній мастиці 14-16% наповнювача, молотого відвального мартенівського шлаку. В цьому випадку в стабілізованій бітумнополімерсірковій емульсійній мастиці формується комбінована структура, що представлена оптимальним сполученням взаємопроникнених мікроструктур, а саме коагуляційної - через прошарки бітумнополімерсіркового в'язучого і кристалізаційної — гелевих і кристалізаційних новоутворень гідросилікатів і гідроалюмосилікатів кальцію. В стабілізованій мастиці забезпечується оптимальне значення міцності ( $R_{20} = 1,25-1,4$  МПа) і відносного подовження ( $\varepsilon = 175-190\%$ ). Стабілізована модифікована бітумна емульсійна мастика характеризується підвищеною міцністю, водонепроникністю ( $W 10$ ), теплостійкістю —  $115^0$  С, морозостійкістю  $F > 100$  циклів, термостабільністю і коефіцієнтом довготривалої водостійкості  $K_{вд} = 0,83$ .

**стабілізована бітумнополімерсіркова емульсійна мастика, оптимальний склад мастики, стандартні властивості, морозостійкість, термостабільність**

M. S. KONNOV

ABOUT PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HARDENED BITUMEN POLYMER OF SULPHURIE EMULSIVE MASTIC

Donbas National Academy of Engineering and Architecture

With using methods of DTA, electronic scanning microscopy, pH-meter determination of mechanical and deformational features optimum concentration has been determined polymer emulsive mastic of 14-16% filler grinded martin slag. In the case in the stabilized bitumen polymer emulsive mastic the combined structure is formed represented by the optimum combination of penetrating microstructures of coagulation by means of interlays of bitumen polymer sulphur astringent and crystalized gel and crystallized new formation of hydrosilica — and hydroaluminosilica calcium is provided. In the stabilized mastic optimum values of durability ( $R_{20}=1.25-1.4\text{MPa}$ ) and relative lengthening ( $\varepsilon = 175-190\%$ ). The hardened modified emulsive bitunemmastic is characterized with high durability, waterproofness (W10), a thermoresigntance  $-115^{\circ}\text{C}$ , frost-proof  $F>100$  cycles, by thermal stability and coefficient of waterproof under the lasting water satiation water  $K_{\text{wp}}=0.83$

**stabilization bitumenpolymersulphurie mastic, optimum composition of mastic, standard properties, frost-resistance, thermalstability**

**Коннов Микола Сергійович** — старший викладач кафедри технології, організації та охорони праці в будівництві Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних складів технологій виробництва бітумноемульсійних паст і мастик для улаштування гідроізоляції.

**Коннов Николай Сергеевич** — старший преподаватель кафедры технологии, организации и охраны труда в строительстве Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных составов технологий производства битумноэмульсионных паст и мастик для устройства гидроизоляции.

**Konnov Mykola Sergiyovych** — senior lectures of the "Technology, Organizations and Labour Protection in Building" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of effective compositions of production technologies for bitumenemulsive pastes and mastics for the device of hydraulic isolation installation.

УДК 691.32

**А. А. ШИШКИНА**

Криворожский технический университет

## **ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПЕНОБЕТОНА**

Приведены результаты исследований свойств пенобетона при использовании комплексной добавки, состоящей из железосодержащего вещества и полиспирта. Установлено, что совместное введение полиспирта и железосодержащего компонента увеличивает прочность и снижает водопоглощение пенобетона в большей степени, чем при введении только железосодержащего компонента или только полиспирта, а также то, что оптимальное содержание полиспирта и железосодержащего компонента в пенобетоне соответствует принятому в экспериментах базовому уровню.

Определены условия повышения свойств пенобетона за счёт регулирования состава комплексной добавки, наличие которой позволит получать пенобетоны повышенной прочности при сохранении их плотности.

**пена, устойчивость, пенобетон, комплексные добавки, железосодержащее вещество, полиспирт**

Как известно, пенобетон образуется в результате структурообразования дисперсной системы "частицы цемента — вода — пенообразователь — пузырьки воздуха". В начальной стадии своего существования такая система представляет собой минерализованную пену [1, 2], которая со временем отвердевает. При этом отвердителями данной пены являются продукты гидратации цемента. Процессы же гидратации цемента в пенобетонах осложняются адсорбцией поверхностно-активных полярных молекул пенообразователя на его частицах [3]. Это подтверждается результатами проведённых нами экспериментов, в результате которых установлено, что при введении в пену цемента, уменьшалась её кратность и повышалась плотность пенобетонной смеси. Следовательно, часть молекул пенообразователя, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, не принимают участие в образовании воздушных пузырьков, а лишь тормозят процессы гидратации цемента, создавая вокруг его частиц оболочку, препятствующую их контакту с водой.

Анализ литературных данных [4, 5] показал, что пенообразователи адсорбируются на минеральных веществах избирательно. При этом наилучшими собирателями пенообразователей являются ионы железа [4, 5] и, как следствие, железосодержащие вещества. Следовательно, введение в пенобетон железосодержащих веществ приведет к снижению концентрации пенообразователя вокруг зерен цемента, и, как следствие, обеспечит повышение степени его гидратации.

Укрепление же стенок пор пенобетона изнутри, очевидно, можно достичь введением в систему полиспирта. Так как полиспирт относится к пеногасителям [6], можно предположить, что он будет "всплывать" (проникать) внутрь воздушного пузырька и, вытесняя с его поверхности молекулы пенообразователя, закрепляться на внутренней его поверхности. А так как, согласно данным [7], полиспирты способны вступать во взаимодействие с оксидами многовалентных металлов (в том числе оксидами кальция и железа) с образованием достаточно устойчивых и прочных соединений, следовательно, оксиды кальция, которые образуются в процессе гидратации цемента и, как следствие, находятся, в том числе, и на внутренней поверхности воздушного пузырька, будут на ней образовывать кальциевые соли полиспирта, которые укрепят внутреннюю поверхность стенки воздушного пузырька.

Согласно результатам исследований по обогащению полезных ископаемых методом флотации [4], пенообразователи вступают в реакцию с соединениями железа, образуя минерально-органические вещества, которые также будут закрепляться на стенках воздушного пузырька.



В результате указанных процессов, при введении в пенобетон железосодержащего вещества и полиспирта, стенки воздушных пузырьков пенобетона будут изнутри укреплены как продуктами взаимодействия пенообразователя с соединениями железа, так и продуктами реакции полиспирта с оксидами кальция и соединениями железа. Это обеспечит повышение прочности пенобетона, снижение его водопоглощения и усадки, т.е. основных эксплуатационных свойств. Данные теоретические положения были приняты за основу выполненных исследований.

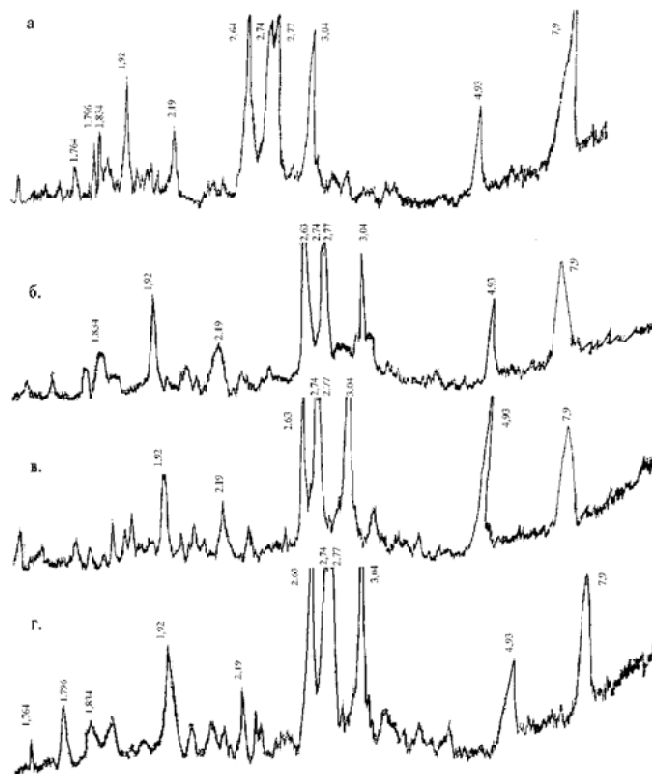
Целью проведенных исследований было определение влияния комплексной добавки, представляющей собой систему "железосодержащее вещество — полиспирт" на основные свойства пенобетона.

Так как состав продуктов гидратации цемента является определяющим фактором формирования структуры любой цементной системы, в первой группе экспериментов изучалась зависимость состава продуктов гидратации дисперсной системы "цемент — железосодержащее вещество — полиспирт — вода — пенообразователь" от содержания в ней комплексной добавки, состоящей из железосодержащего вещества и полиспирта. В качестве железосодержащего вещества использовались горные породы Криворожского железорудного месторождения.

Так как однозначное определение состава кристаллических новообразований цементного камня рентгеновским методом затруднено в связи с тем, что линии образовавшихся гидратных минералов перекрываются на рентгенограмме линиями не гидратированных зерен клинкера, состав новообразований уточнялся дифференциально-термическим анализом.

В условиях эксперимента при гидратации портландцемента ОАО "Кривой Рог цемент" в нормальных условиях, как показал рентгенофазовый анализ (рис. 1а), образуются гидрат окиси кальция  $Ca(OH)_2$ , кальцит  $CaCO_3$ , гидросиликаты кальция, фошагит ( $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ ), ксонотлит  $C_5S_5H$  и этtringит  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , при незначительном содержании тоберморита  $C_4S_5H_5$ . При этом отмечается наличие не гидратированных зерен алита и белита.

В условиях эксперимента при гидратации в нормальных условиях того же цемента, содержащего комплексную добавку не зависимо от количества добавки, по данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1б, 1в, 1г), в затвердевшем цементном камне установлено наличие  $Ca(OH)_2$ ,  $CSH(B)$ , гидрокарбоалюмината кальция ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$ ), гематита —  $Fe_2O_3$  и тоберморита  $C_4S_5H_5$ .



**Рисунок 1** — Рентгенограммы: а — исходного цемента в возрасте 28 суток; б — цемента, содержащего 0,5% комплексной добавки в возрасте 28 суток; в — то же 0,55 %; г — то же 0,6%.

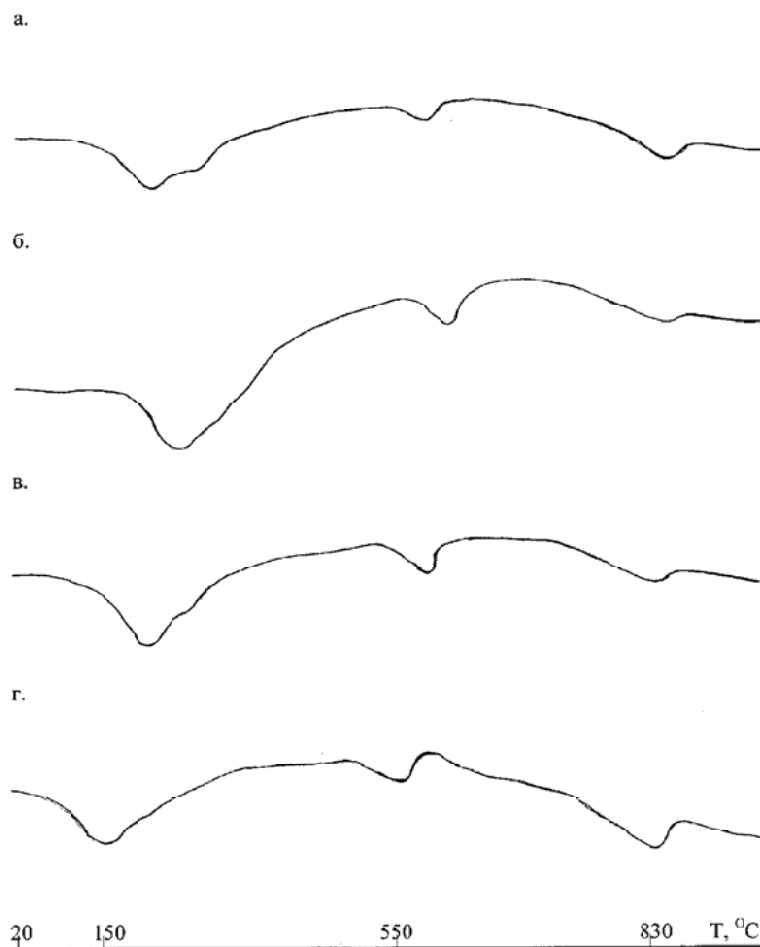
Кроме того, в данном случае в продуктах гидратации цемента присутствуют  $CaCO_3$ ,  $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$ ,  $\beta-C_4FH_{13}$  ( $d=0,79, 0,386, 0,288$  нм) и  $\alpha-C_4FH_{13}$  ( $d = 0,82$  нм). На рентгенограмме цементного камня данного состава также присутствуют линии, которые принадлежат трехкальциевому монокарбонатному гидроферриту  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$  ( $d = 0,76; 0,38; 0,286$  нм), что подтверждено данными проведенного дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 2), и линии ( $d = 0,93; 0,554$  нм) по которым не представилась возможность идентифицировать ни одно из известных соединений.

Таким образом, введение в состав портландцемента комплексной добавки, состоящей из железосодержащего вещества и полиспирта, приводит к образованию такого специфичного для данной системы минерала, как трехкальциевый монокарбонатный гидроферрит. При этом максимальное его количество образуется при содержании комплексной добавки в количестве 0,5 % от массы цемента (рис. 1).

В тоже время, методами РФА и ДТА установить наличие продуктов взаимодействия полиспирта с оксидами кальция не удалось. Для подтверждения наличия данного вида соединений, а также научной гипотезы исследований, были проведены эксперименты, подтверждающие наличие продуктов взаимодействия полиспирта с оксидами многовалентных металлов (кальция и железа) косвенным методом, путем определения характеристик и свойств пенобетона, которые формируются под действием указанных новообразований.

Для установления наличия таких соединений были принято, высказанное ранее, положение о том, что они создают плотную и прочную оболочку вокруг воздушных пор, переводя их основную массу в замкнутые. Как следствие этого:

1. бетон должен иметь несколько повышенную плотность за счет "захвата" молекул воды в его замкнутых воздушных порах;



**Рисунок 2** — Термограммы: а — исходного цемента в возрасте 28 суток; б — цемента, содержащего 0,5% комплексной добавки в возрасте 28 суток; в — то же 0,55 %; г — то же 0,6%.

2. бетон должен иметь пониженную усадку, которой препятствуют плотные и жесткие оболочки вокруг пор;

3. водопоглощение бетона должно быть пониженным относительно водопоглощения бетона, не содержащего комплексную добавку;

4. бетон должен иметь повышенную прочность. При этом эффективность влияния добавки на прочность бетона должна возрастать с увеличением его пористости, т.е. уменьшением плотности.

Проведенными исследованиями установлено, что плотность пенобетона, содержащего комплексную добавку, выше плотности, а усадка и водопоглощение ниже, чем у пенобетона, не содержащего добавок (рис. 3, 4, 5).

Как показали результаты экспериментов, относительная прочность бетона с введением комплексной добавки возрастает с увеличением пористости (уменьшением плотности) бетона (рис. 6). Кроме этого, с увеличением плотности (уменьшением пористости) снижается оптимальное

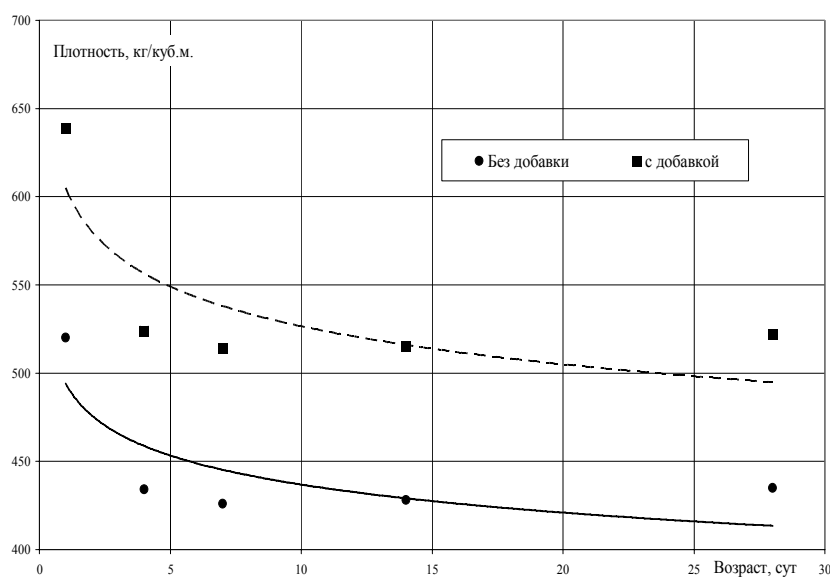


Рисунок 3 — Изменение плотности пенобетона во времени.

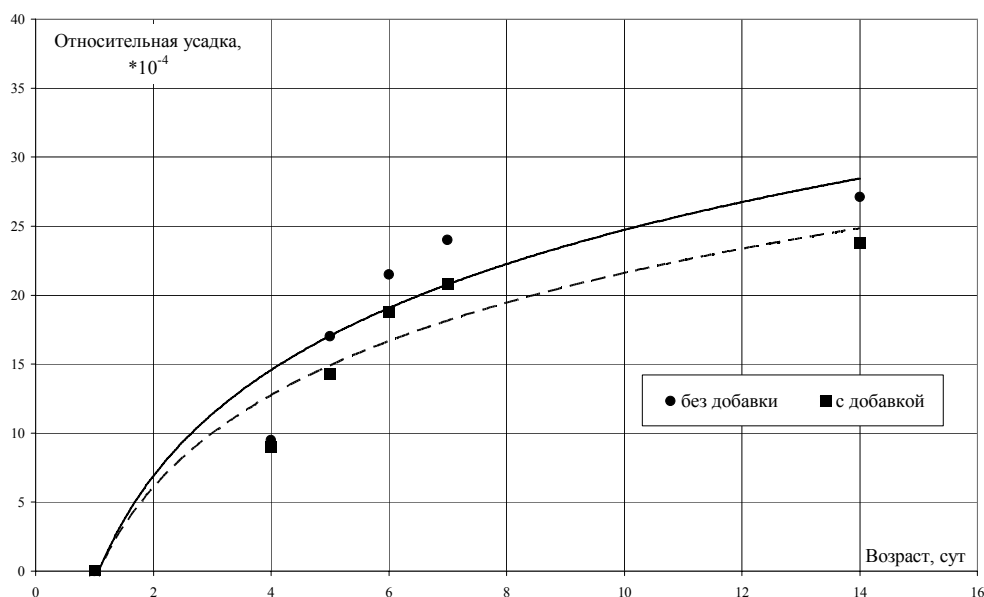
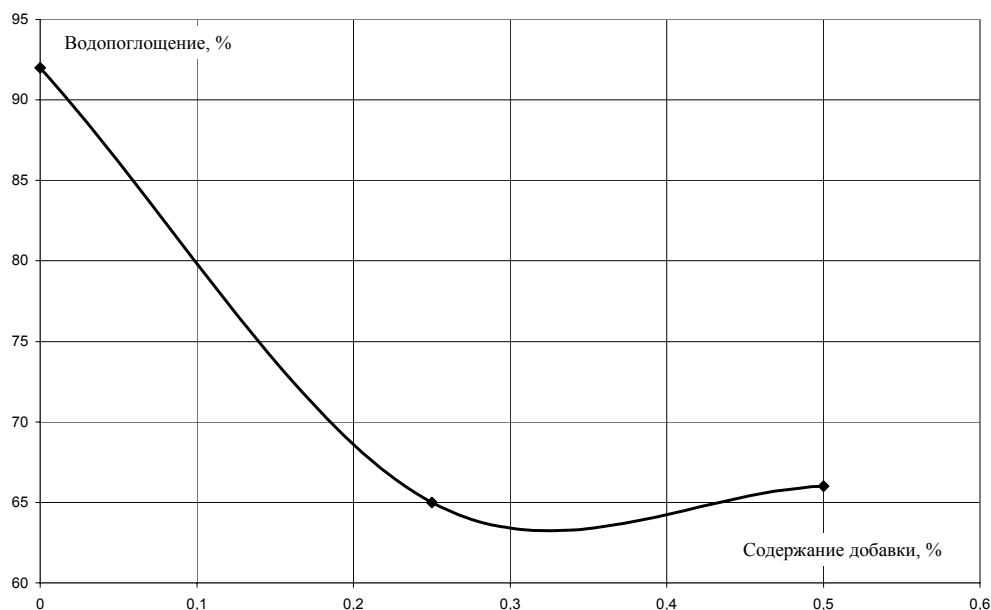
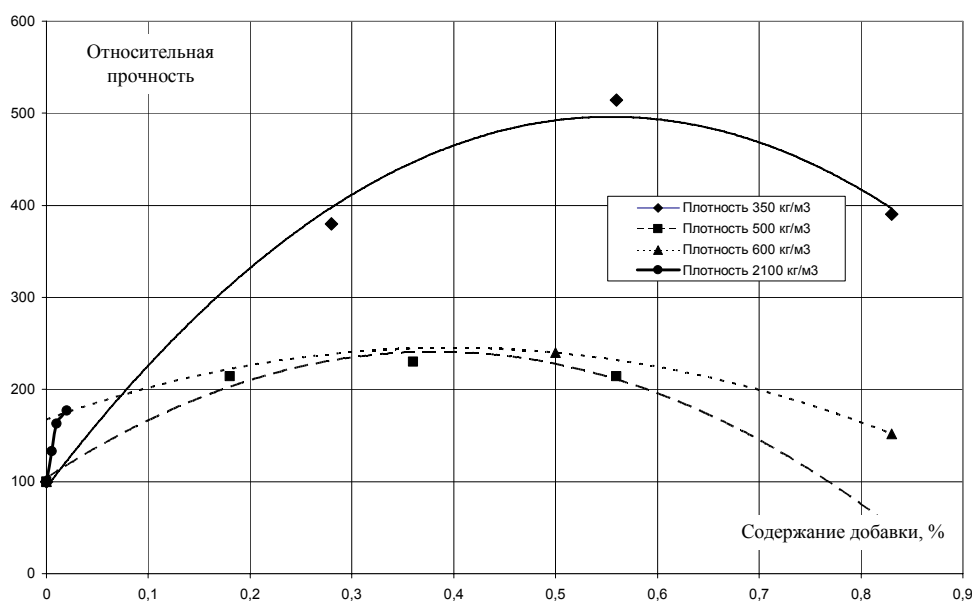


Рисунок 4 — Изменение усадки пенобетона во времени.



**Рисунок 5** — Влияние количества добавки на водопоглощение пенобетона.



**Рисунок 6** — Влияние количества добавки на величину относительной прочности бетона.

содержание комплексной добавки в бетоне.

Таким образом, проведенными экспериментами доказано:

1. образование минералов, содержащих значительное количество химически связанной воды на основе железа;
2. образование плотных и прочных оболочек вокруг воздушных пор в бетоне, т.е. подтверждена научная гипотеза исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меркин А.П., Непрочное чудо. / А.П.Меркин, П.Р.Траубе. — М.: Химия, 1983. — 224 с., ил.
2. Глембицкий В.А. Флотация железных руд. / В.А.Глембицкий, Г.А.Бехтля. — Недра, 1964.
3. Стольников В.В. — Воздухововлекающие добавки в гидротехническом бетоне // В.В. Стольников // Под редакцией Рибендера П.А. — Л.: Государственное энергетическое издательство, 1953. — 168 с.
4. Вопросы теории и технологии флотации: Труды института Механобр. — Вып. 124. — Л.: Отраслевое бюро

- технической информации института Механобр, 1959. — 392 с.
5. Липатников В.Е. Физическая и коллоидная химия. / В.Е. Липатников, К.М.Казаков. — М.: Высш. шк., 1968. — 172 с.
  6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. / С.С. Воюцкий — Учеб. для вузов — Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
  7. Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. — М.: Высшая школа, 1987. — 430 с.
  8. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. / А.Б. Лукьянов. — М.: Химия, 1980. — 224 с.

О. О. ШИШКИНА

## ВПЛИВ КОМПЛЕКСНОЇ ДОБАВКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПІНОБЕТОНУ

Криворізький технічний університет

Приведені результати досліджень властивостей пінобетону при використанні комплексної добавки, що складається із залізовмісної речовини і поліспирту.

Встановлено, що спільне введення поліспирту і залізовмісного компоненту збільшує міцність і знижує водопоглинання пінобетону більшою мірою, ніж при введенні лише залізовмісного компоненту або лише поліспирту, а також що оптимальний вміст поліспирту і залізовмісного компоненту в пінобетоні відповідає прийнятому в експериментах базовому рівню.

Визначені умови підвищення властивостей пінобетону за рахунок регулювання складу комплексної добавки, наявність якої дозволить отримувати пінобетони підвищеної міцності при збереженні їх щільності.

**піна, стійкість, пінобетон, комплексні добавки, залізовмісні речовини, поліспирт**

O. O. SHISHKINA

## INFLUENCE OF COMPLEX ADDITIVES ON OF CONCRETE FOAM PROPERTIES

Krivorozhsk Engineering University

The results of properties of concrete foam researches are while using of complex additive consisting of iron substance poly alcohol.

It is established that joint introduction of poly alcohol and iron component increases durability and reduces absorption of concrete foam in a greater degree, than only poly alcohol water as well as optimum poly alcohol contents in the concrete foam corresponds to the base level accepted in experiments.

Increasing conditions of concrete foam properties at the expense of complex additive composition the presence of which will allow to get foam concretes high durability while their density saving.

**suds, stability, foam are concrete, complex additives saving of iron substance poly alcohol**

**Шишкіна Олександра Олександрівна** — аспірант кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби.

**Шішкіна Александра Александровна** — аспірант кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия

**Shishikina Olexandra Olexandrivna** — a post graduate student of the "Technology of Building Wares, Materials and Structures" Chair of Krivorozhsk Engineering University, Scientific interests: building materials and wares.

УДК 691.55

**А. Б. БЫЧКОВ, А. А. ШИШКИН**  
Криворожский технический университет

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПСОЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО**

Рассмотрены вопросы формирования прочности модифицированного гипсоцементного вяжущего. Показано, что при введении в состав гипсоцементного вяжущего комплексной минерально-органической добавки на основе железосодержащего вещества и полиспирта происходит торможение контактно-конденсационных процессов за счет экранирования частиц вяжущего с одновременным их ускорением за счет активизации деструктивных процессов частиц вяжущего и перевода оксида кальция в малорастворимые соединения.

**вяжущее, комплексные добавки, железосодержащее вещество, полиспирт**

Гипсовые вяжущие вещества обладают таким положительным свойством, как быстрый набор прочности, что является необходимым при проведении работ по восстановлению строительных конструкций.

Однако эти вяжущие вещества имеют такой существенный недостаток, как низкая водостойкость, что ограничивает область их применения.

Одним из способов повышения водостойкости гипсовых вяжущих веществ является введение в их состав цемента и гидравлической добавки [1]. В итоге получаются так называемые гипсоцементные вяжущие, которые обладают достаточной водостойкостью. Однако при этом скорость набора прочности этими вяжущими замедляется и их прочность остается недостаточно высокой, что также ограничивает область их применения. Это явление вызывает необходимость модифицировать структуру данного вида вяжущих с сохранением высокой скорости его твердения при высоких показателях прочности и водостойкости.

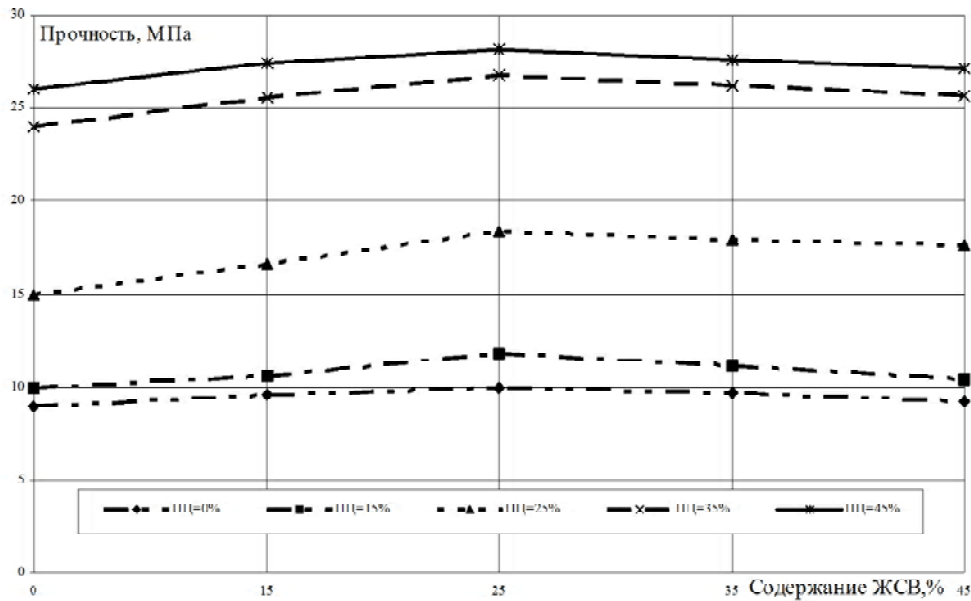
Одним из известных методов модификации вяжущих веществ является метод введения в их состав комплексной добавки: "железосодержащее вещество — органический компонент", описанный в работе [2]. В то же время, в работе [3] показано, что полиспирты могут связывать оксиды кальция, а в работе [4] использован эффект введения полиспиртов в состав пенобетонов, что позволило повысить их прочность на 50-150%. Указанное позволяет предположить, что модификация гипсоцементных вяжущих указанной комплексной добавкой позволит модифицировать их структуру, обеспечив им высокую прочность и водостойкость, сопоставимые с цементными вяжущими при значительной скорости набора прочности, сопоставимой со скоростью набора прочности гипсовыми вяжущими.

В условиях экспериментов введение в состав гипсоцементного вяжущего железосодержащего вещества (ЖСВ) приводит к увеличению его прочности (рис. 1). Наибольшая прочность наблюдается у вяжущего, содержащего ЖСВ в количестве 20...25% от массы портландцементного клинкера, не зависимо от количества портландцементного клинкера в вяжущем.

Математическая обработка результатов исследований позволила определить зависимость прочности гипсоцементного вяжущего от содержания ЖСВ ( $X_1$ ):

$$R_{\text{зд}} = R_{\text{ц}} (1 + 0,009 X_1 - 0,0002 X_1^2),$$

где  $R_{\text{ц}}$  — активность гипсоцементного вяжущего без ЖСВ.



**Рисунок 1** — Влияние содержания ЖСВ на прочность гипсоцементного вяжущего с В/Ц=0,65 (ЖСВ —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ПЦ — портландцемент, твердение 28 суток в нормальных условиях).

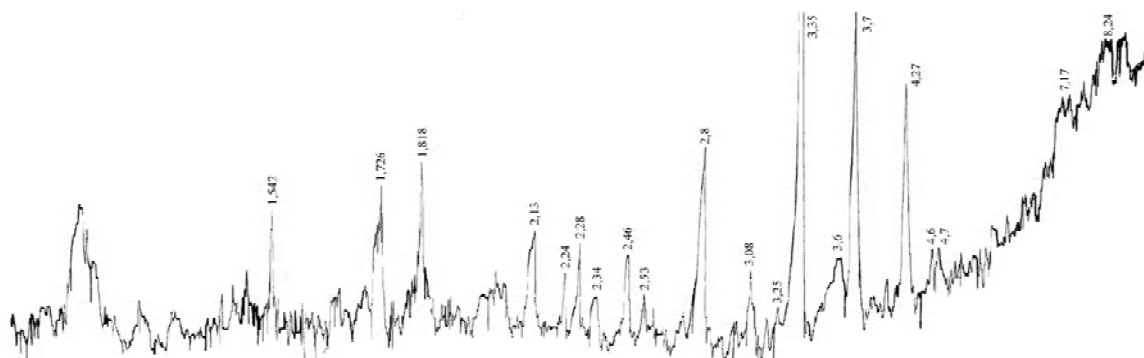
Таким образом, введение в состав гипсоцементного вяжущего ЖСВ приводит к повышению прочности данного вяжущего. Это, очевидно, происходит за счет образования гидросульфогеррита кальция, который идентифицирован на рентгенограмме (рис. 2) по линиям  $d = 8,9; 4,7; 3,7$  нм.

В условиях эксперимента введение в состав гипсоцементного вяжущего полиспирта приводит к увеличению его прочности.

Результаты экспериментов показали, что изменение содержания в гипсоцементном вяжущем портландцемента практически не оказывает влияние на величину оптимального содержания в нем комплексной добавки. Однако увеличение содержания в вяжущем портландцемента приводит к изменению оптимального соотношения между компонентами добавки — увеличению оптимального содержания полиспирта. И, при полной замене гипса портландцементом, его оптимальное содержание достигает величины 0,1.

Таким образом, введение в состав гипсоцементного вяжущего активной добавки, состоящей из полиспирта и железосодержащего вещества, обеспечивает повышение прочности данного вяжущего.

Оптимальное содержание комплексной добавки составляет 20...25% от массы портландцемента, при соотношении ее компонентов —  $1:0,05 = \text{ЖСВ} : \text{полиспирт}$ . Это объясняется увеличением степени связывания свободного оксида кальция компонентами добавки, что способствует процессам



**Рисунок 2** — Рентгенограмма гипсоцементного вяжущего, содержащего 25 % портландцементного клинкера и 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от его массы, твердевшего 28 суток в нормальных условиях.

гидратации как гипса, так и портландцемента, стимулируя образование низкоосновных силикатов и малорастворимых минералов.

В условиях экспериментов увеличение содержания в портландцементе алюмината кальция приводит к снижению прочности вяжущего независимо от содержания комплексной добавки.

В условиях экспериментов изменение величины водовязущего отношения в вяжущем неоднозначно сказывается на его прочности. Увеличение водовязущего отношения до некоторого предела приводит к заметному увеличению прочности, дальнейшее увеличение водовязущего отношения снижает прочность вяжущего.

В условиях экспериментов введение в состав гипсоцементного вяжущего как железосодержащего вещества, так и полиспирта или их смеси в виде комплексной минерально-органической добавки, обеспечивает повышение водостойкости вяжущего.

Введение в состав ГЦВ указанной добавки несколько замедляет сроки начала схватывания и отодвигает границу окончания схватывания.

Анализ результатов данных исследований показывает, что введение в состав гипсоцементного вяжущего природной гидравлической добавки - трепела, приводит к замедлению сроков схватывания вяжущего. При этом увеличивается разница во времени между началом и концом схватывания вяжущего.

Введение в состав гипсоцементного вяжущего активной минерально-органической добавки сказывается на сроках схватывания вяжущего менее значительно. В общем, происходит некоторое замедление сроков схватывания, которые, однако, остаются достаточно короткими.

Влияние комплексной добавки на сроки схватывания гипсоцементного вяжущего объясняются влиянием ее компонентов. Так, минеральная составляющая добавки — железосодержащее вещество (ЖСВ) адсорбируется на поверхности трехкальциевого алюмината портландцемента, блокируя его контакты с водой. Кроме этого, обладая незначительной гидравлической активностью, ЖСВ разжижает систему, приводя к увеличению соотношения между водой и гипсоцементным вяжущим. Это приводит к замедлению сроков схватывания вяжущего. Однако в присутствии ЖСВ [2] активизируется роль ионов  $ОН^-$ , которые влияют на поляризацию связи  $Ca-O$  в группировке  $S-O-Ca-O-S$ , это значительно облегчает ее разрыв и переход в раствор ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , что способствует ускорению схватывания системы.

Полиспирт также является поверхностно-активным веществом [3] и также покрывает частицы гипсоцементного вяжущего, что, в свою очередь, также препятствует протеканию контактно-конденсационных процессов и приводит к замедлению схватывания.

Кроме этого, полиспирт вступает во взаимодействие с оксидом кальция, который выделяется при гидратации вяжущего.

Таким образом, при введении в состав гипсоцементного вяжущего комплексной минерально-органической добавки на основе железосодержащего вещества и полиспирта происходит торможение контактно-конденсационных процессов за счет экранирования частиц вяжущего с одновременным их ускорением за счет активизации деструктивных процессов частиц вяжущего и перевода оксида кальция в малорастворимые соединения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волженский А.В. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия. / А.В. Волженский, М.И. Роговой, В.И. Стамбулко — М.: Госстройиздат, 1960. — 168 с.
2. Шишкін О.О. Спеціальні бетони для підсилення будівельних конструкцій, що експлуатуються в умовах дії агресивних середовищ / О.О. Шишкін. — Кривий Ріг: Мінерал, 2001.— 113 с.
3. Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. — М.: Высшая школа, 1987. — 430 с.
4. Шишкина А.А. Пенобетоны с повышенными физико-механическими свойствами / А.А. Шишкина // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Вип. 2008-1(69) "Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва" — Макіївка: ДонНАБА, 2008. — С. 48-57.
5. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: дис...докт... техн... наук: 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. — Кривой Рог, 2003. — 336 с.



О. Б. БИЧКОВ, О. О. ШИШКИН  
ФОРМУВАННЯ МІЦНОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ГІПСОЦЕМЕНТНОГО  
В'ЯЖУЧОГО

Криворізький технічний університет

Розглянуті питання формування міцності модифікованого гіпсоцементного в'язучого. Показано, що при введенні до складу гіпсоцементного в'язучого комплексної мінерально-органічної добавки на основі залізовмісної речовини і поліспирту відбувається гальмування контактно-конденсаційних процесів за рахунок екранування частинок в'язучого з одночасним їх прискоренням за рахунок активізації деструктивних процесів частинок в'язучого і перекладу оксиду кальцію в малорозчинні з'єднання.  
**в'язуче, комплексні добавки, залізовмісна речовина, поліспирт**

O. B. BICHKOV, O. O. SHISHKIN  
FORMING OF DURABILITY OF MODIFIED GYPSUMSOTCEMENT OF  
ASTRINGENT

Krivorozhsk Engineering University

The question durability forming of the modified gypsum cement astringent have been considered. It was shown that while introduction in to the gypsum cement astringent of complex mineral-organic additive on the basis of iron containing substance and poly alcohol the braking of contact- condensational processes takes place at the expense of particles screening of astringent and calcium oxide transferring in badly soluble combinations.  
**astringement, complex additive substance, containing iron, poly alcohol**

**Бичков Олександр Борисович** — аспірант кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби.

**Шишкін Олександр Олексійович** — доктор технічних наук, завідувач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і вироби.

**Бычков Александр Борисович** — аспирант кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета. Научные интересы: Строительные материалы и изделия.

**Шишкин Александр Алексеевич** — доктор технических наук, заведующий кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

**Bichkov Olexander Borisovych** — a past graduate student of The "Technology of Building Wares, Materials and Structures" Chair of Krivorozhsk Engineering University. Scientific interests: building materials and wares.

**Shishkin Olexandr Oleksiyovych** — doctor of Engineering sciences, professor, and the head of the "Technology of Building Wares, Materials and Structures" Chair of Krivorozsk Engineering University. Scientific interests: building materials and wares.

УДК 625.046:356.4

**М. К. ПАКТЕР, В. И. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, В. В. КОНОВАЛОВ, И. Ф. РЫБАЛКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

### **I. КОКСОХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ**

Рассмотрены перспективы получения органических вяжущих для дорожного строительства (ДОВ) на основе продуктов высокотемпературного коксования каменных углей (коксохимических продуктов): фракций каменноугольной смолы и их смесей с каменноугольным пеком (дорожных дегтей). В основу этого рассмотрения положен анализ принципиальных различий в технологии, компонентном и групповом составе каменноугольных дорожных дегтей (КДД) и нефтяных битумов, полученных методом окисления гудронов.

Базируясь на выявленных различиях, предложены технологические решения, позволяющие направленно регулировать компонентный и групповой состав КДД (включая также их токсические характеристики).

Основываясь на литературных данных и собственных экспериментах, сделан вывод о перспективности использования процессов термоокисления, химической модификации и пиролиза для получения ДОВ из коксохимического сырья.

Статья является первой из серии публикаций о разработке химических и физико-химических способов получения аналогов дорожных нефтяных битумов из ископаемых углей — угольных битумов, приближающихся по качеству к технологическим и экологическим свойствам дорожных нефтяных битумов.

**дорожное строительство, органические вяжущие вещества коксохимического производства, фракции каменноугольной смолы, пек, термоокисление, химическая модификация, пиролиз**

Известны различные способы переработки твердых горючих ископаемых с получением газообразных и жидких продуктов взамен углеводородного топлива и сырья для органического синтеза из нефти и природного газа [1-4]. Это направление особенно интенсивно развивается в ЮАР и Китае, которые располагают большими природными запасами ископаемых углей. Для Украины, также располагающей крупными месторождениями каменных и бурых углей, на данном этапе представляется перспективным получение на их основе органических вяжущих для производства мастик, эмульсий, кровельных рулонных материалов, дорожных смесей и др.

В настоящее время в Украине в промышленном масштабе осуществляется переработка каменных углей методом высокотемпературного коксования. Получаемая при этом каменноугольная смола (КУС) является источником получения дорожных органических вяжущих (ДОВ) — каменноугольных дорожных дегтей (КДД) по ГОСТ 4641.

До недавнего времени КДД были основным вяжущим в дорожном строительстве Украины. Однако в настоящее время они почти полностью вытеснены, поскольку уступают дорожным нефтяным битумам по своим техническим показателям (табл. 1). Как следствие, дегтебетоны на немодифицированных КДД уступают асфальтобетонам. Не последнюю роль играет более высокая летучесть КДД и, как следствие, большая токсичность и более заметное загрязнение окружающей среды при производстве и использовании дегтебетонов.

В связи с этим ниже рассмотрены способы снижения и даже устранения влияния отмеченных выше отрицательных факторов, дискредитирующих КДД. Но предварительно рассмотрим их природу.

Эти проблемы связаны с компонентным (фракционным) и групповым составом КДД. Согласно ГОСТ 4641, фракционный состав КДД находится в пределах (%): отгон до 170° С 3,0 (Д-1) ... 1,5 (Д-3 ..Д-6), до 270° С 20,0 (Д-1, Д-2) ...10,0 (Д-6) и до 300° С 35,0 (Д-1) ... 20,0 (Д-6). Об основных компонентах, выкипающих в этих пределах, можно судить по данным табл. 2, где приведен состав антраценовой фракции, компоненты которой представляют масла (γ-фракцию) КДД.

Характеристика групповых составляющих КДД приведена в табл. 3 [5].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что КДД представляют собой олигомерную смесевую систему, олигомерные составляющие которой (α- и β-фракции) распределены в мономерной γ-фракции. Поскольку α-фракция нерастворима в γ-фракции, дегти представляют собой коллоидно-дисперсную систему, коллоидная часть которой имеет мицеллярное строение [6] (1):

$$\{X[\alpha] \cdot Y\beta \cdot Z_{\alpha}\gamma\} Z_{\beta}\gamma, \quad (1)$$

где X — количество частиц α-фракции в агрегате, стабилизированных Y молекулами β-фракции (адсорбированными на агрегате); сформированное α- и β-фракциями ядро мицеллы окружено адсорбционным слоем из Z<sub>α</sub> молекул γ-фракции, переходящими в диффузный слой из Z<sub>β</sub> молекул γ-фракции.

Учитывая сложный состав γ-фракции (табл. 2) и наличие полярных молекул (фенолы, хинолины и др.), можно предполагать более сложную структуру адсорбционного и диффузного слоев, а также различия в их компонентном составе и различия этих составов и состава γ-фракции в объеме [6].

**Таблица 1** — Сопоставление характеристик дегтей и битумов [5]

Показатель	Деготь		Битум	
	Д-1	Д-6	БНД 130/200	БНД 40/60
1. Температура размягчения T <sub>p</sub> , °С	<8	18-33	39-45	51-57
2. Потеря массы при прогреве Δm, %				
110°/4 ч	>19,1	≤19,1	-	-
163°/5 ч	-	-	-	-
3. T <sub>p</sub> после прогрева, °С	≈36	≈40	46-52	57-63
4. Пенетрация в градусах шкалы				
- при 25°С	≥300	270-300	130-200	40-60
- при 0°С	-	-	≥35	≥13
5. Растяжимость, см				
- при 25°С	0,0	0,0 – 0,54	≥70	≥45
- при 0°С	<1,0	0.01-1,0	≥6.0	≤3,5
6. Температура хрупкости T <sub>хр</sub> , °С	≤-20	-14...-5	≤-17	≤-10
7. Плотность, кг/м <sup>3</sup>	≤1230	1242-1257	около 1,0	
8. Содержание, %				
8.1. Групповой состав				
дегтя:	битума:			
γ - фракция	масла		40...60	
β - фракция	смолы		20...40	
α - фракция	асфальтены		10...30	
8.2. фенолы	≤5	≤2	-	
8.3. нафталин	≤5	≤3	-	
9. Растворимость в органическом растворителе (толуоле), %	≈80	80,8-79,4	≥99,0	≥99,0
10. Размер ядра мицеллы, мм	(1 – 5) · 10 <sup>3</sup>		2...20	

Таблица 2 – Состав антраценовой фракции [4]

Наименование	Температура кипения, °С	Содержание во фракции, %
Нафталин	217,9	3,6
$\alpha$ - метилнафталин	243,0	0,8
$\beta$ - метилнафталин	245,0	1,2
Диметилнафталины	262-271	1,6
Аценафтен	277,5	2,0
Флуорен	297,9	2,4
Дифениленоксид	288,1	1,2
Антрацен	354,5	5,0
Фенантрен	340,1	21,2
Карбазол	353,0	5,6
Пирен	393,5	5,4
Другие многоядерные углеводороды	-	39,1
Сернистые соединения	-	5,4
Ксиленолы	-	0,3
Нафтолы и прочие высококипящие фенолы	-	2,5
Хинолины и гомологи	-	0,3
Другие высококипящие основания	-	2,4

Таблица 3 – Групповой состав каменноугольных высокотемпературных дорожных дегтей

$\gamma$ – фракция	$\beta$ – фракция	$\alpha$ – фракция
Масла: 30...58% (выкипают до 300°C). Преимущественно ароматические углеводороды, кристаллизующиеся (нафталины и др.) и полярные (фенолы, хинолины и др.) соединения. $M_n=200-300$ ; $\rho=1180-1280$ кг/м <sup>3</sup> , $C=91,5\%$ (остальное Н, N, S). $(C/H)=15,8...17,3$ . В интервале 300...400°C удаляется $\approx 56,6\%$ . Темноокрашенная жидкость. Придает КДД подвижность (растворитель пека), снижает $T_p, T_{xp}$	Тяжелые масляные (выкипают выше 300°C) и смолистые фракции: 24...48,5% (в т.ч. пластичные смолы 10...15%, твердые смолы 5...10%) Смесь алкилированных ароматических углеводородов и гетероциклов. $M_n=500-600$ ; $\rho\approx 1280$ кг/м <sup>3</sup> , $C=91,1...91,7\%$ . $(C/H)=17,4...18,5$ . До 400°C удаляется $\approx 40\%$ . Черная пастообразная система. При нагреве приобретает подвижность. Повышает вязкость, растяжимость, липкость КДД (адгезию к минералам).	Вещества, нерастворимые в толуоле: 15...21%. Смесь конденсированных ароматических и гетероциклических соединений. $M_n=700-800$ ; $\rho\approx 1380$ кг/м <sup>3</sup> , $C=91,6...92,4\%$ ; $(C/H)=18...24$ . В интервале 500...700°C удаляется около 50% массы (термодеструкция). Черный порошок. Не плавится и не размягчается. Повышает вязкость, твердость, $T_p, T_{xp}$ , и адгезию КДД.

### 1. Улучшение технологических и экологических характеристик каменноугольных дорожных дегтей методом термоокисления

Известно, что в процессе окисления летучие компоненты дегтей переходят в нелетучие и нетоксичные соединения, а сам процесс окисления каменноугольного маловязкого сырья позволяет получать органические вяжущие. Так, окислением [7] получено пекосвязующее на основе пековых дистиллятов и второй антраценовой фракции (термоокисление в реакторе в течение 9 часов при 340°C и удельном расходе воздуха 150 м<sup>3</sup>/т). Пекосвязующее имеет  $T_p = 70-75^\circ \text{C}$ , выход летучих веществ  $V_d = 66-68\%$ , содержание  $\alpha$ -фракции 29-30% и хорошие адгезионно-когезионные свойства.

Необходимо принять во внимание, что технологические свойства смесей "пек – каменноугольный растворитель" можно регулировать в широких пределах за счет направленного изменения их олигомерного состава и, следовательно, коллоидно-дисперсной структуры [5,6]. Об этом свидетельствуют составы пропиточных масс, покровных масс, мастик, пластических пековых масс, защитных эмалей, заливочных масс, антикоррозионных смесей и других материалов [7].

Это свидетельствует о возможности регулирования группового состава пека его термообработкой и термоокислением [8]. То же относится к антраценовой фракции [8, 9] и к другим относительно высококипящим коксохимическим продуктам, в частности, к поглотительной фракции [10-12].

В настоящей работе проведено исследование термоокисления модельной смеси ароматических углеводородов [13] поглотительного масла (ПМ) в лабораторном стеклянном реакторе. При температуре 245-250° С и свободном доступе воздуха (загрузка 180г ПМ имела поверхность контакта с воздухом 44 см², т.е. 0,25 см²/г). В течение первых 70 часов наблюдался индукционный период, после чего окисление ПМ заметно ускорялось.

За ходом процессов окислительной полимеризации (поликонденсации, уплотнения) следили по изменению показателей: содержание нелетучего остатка  $C_{но}$  (определяли при 245° С в течение 2 час), повышение содержания высококипящих веществ  $\Delta X = C(230-300) - C(285)$ , где  $C(230-300)$  — отгон ПМ в интервале 230-300° С, % объемный;  $C(285)$  — то же — до 285° С. Определяли скорость накопления нелетучего остатка  $V_{но} = \frac{C_{но} - C_{но}^0}{\tau}$ , где  $C_{но}^0$  — содержание нелетучего остатка в исходном ПМ;  $C_{но}$  — то же через  $\tau$  суток. Результаты сведены в табл. 4.

Представление о связи вязкости термоокисленного ПМ с глубиной процессов уплотнения дает табл. 5.

Процессу термоокислительного уплотнения ароматических углеводородов способствуют фенолы, тиофенолы, кислые соединения и даже феноляты [14, 15], а также инден, индол и их производные, аценафтен, флуорен, фенантрен, участвующие в этих процессах [16-18].

## 2. Химическая модификация КДД

При производстве каменноугольных лаков на основе среднетемпературного пека используют фракции с высоким содержанием ненасыщенных соединений (тяжелый бензол, легкосреднее обесфенольное масло), что повышает эластичность и химстойкость (атмосферостойкость) лаковой пленки [7]. В связи с этим можно ставить вопрос об использовании непредельных фракций

Таблица 4 — Термоокисление поглотительного масла в лабораторных условиях

Модельная система	Характеристики модельной системы						$\Delta x$ , %	$C^0_{HO}$ , %	$V_{HO}$ , %/суток
	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	содержание, %		отгон, %, до					
		фенолов	нафталина	230°С	285°С	230-300°С			
Поглотительная фракция	1057	3,1	10,2	3	87	97	10	0,8	4,1
Исходное поглотительное масло	1054	0,8	12	2	85	96	11	0,6	2,8
Окисленное поглотительное масло	1107	отс.	3*	отс.	76	79	3	26,0	9,2

\*) методом ГХ

Таблица 5 — Влияние глубины термоокисления на вязкость ПМ

Образцы ПМ	Плотность, $\rho$ , кг/м³	Кислотное число к.ч., $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	$C_{но}$ , %	Динамическая вязкость при 20°С, $\eta$ , мПа·с
Исходное ПМ	1054	0,00	0,6	5,0
Термоокисленное ПМ	1098	0,72	24,2	87,0
Термоокисленное ПМ	1117	0,90	27,6	96,6
Термоокисленное ПМ	1102	0,48	30,0	280,2
Термоокисленное ПМ	1112	0,80	30,6	299,5
Термоокисленное ПМ	1112	1,03	37,4	811,2
Термоокисленное ПМ	1112	0,87	30,8	1173

коксохимических производств для модификации каменноугольных вяжущих связыванием содержащихся в них фенолов и для устранения их токсичности [19, 20].

В табл. 6 приведены результаты алкилирования модельных соединений, присутствующих в КУС и КДД, олефинами в присутствии катализаторов [21, 22].

В патенте США [20] описан способ получения неканцерогенных продуктов из каменноугольной смолы, содержащей полициклические ароматические соединения, который включает стадию контактирования этих продуктов с кислотным катализатором (протонированные кислоты, катализаторы Фриделя-Крафта, кислые алюмосиликаты и цеолиты) в присутствии алкилирующего агента ( $C_3 \dots C_5$  с разветвленной цепью) — олефины, спирты, продукты жидкофазного каталитического крекинга.

В описанном примере к раствору 100 мл бенз[а]пирена в 5 мл сероуглерода добавляли 1 мл третбутилхлорида, тщательно перемешивали и добавляли 10-15 мг  $AlCl_3$ , продолжая перемешивать при комнатной температуре. Через 3-4 часа содержание бенз[а]пирена снижалось до нуля, а индекс мутагенности — с 28 до 0,6-0,2.

Как следует из вышеприведенных данных, процессы алкилирования ароматических и других соединений КУС вполне могут быть реализованы в промышленных условиях [19], что не только обеспечит нейтрализацию токсичных и летучих продуктов, т.е. повысит экологическую безопасность ДОВ [20], но и улучшит их технические характеристики за счет роста молекулярной массы (табл. 6), а следовательно, вязкости и адгезионно-когезионных характеристик.

### 3. Пиролиз и висбрекинг коксохимического сырья

Исследование этих процессов, широко используемых в нефтепереработке, проведено на модельной системе, в качестве которой использовали суммарную антраценовую фракцию, полученную на промышленном одноколонном агрегате ректификации каменноугольной смолы (плотность при 20° С 1,143 г/см<sup>3</sup>).

За критерий целесообразности осуществления пиролиза коксохимического сырья как смеси высококипящих ароматических и гетероциклических соединений [4, 7, 13] принят выход пека и содержание в нем реакционноспособных веществ (РСВ), поскольку пек обеспечивает вяжущие свойства КДД, а наличие РСВ позволяет обеспечить улучшение характеристик вяжущего.

#### 3.1. Методика эксперимента

Процессы пиролиза и каталитического крекинга происходят в интервале температур 400...1000° С и давлении от атмосферного до десятков МПа. Низкотемпературный крекинг в присутствии водяного пара (висбрекинг) происходит при 450° С под давлением. Высокотемпературный крекинг в паровой фазе (пиролиз) проводят при 700...1000° С в проточных

Таблица 6 — Алкилирование метилнафталинов и фенолов

Алкилируемое вещество (1)	Алкилирующий агент (2)	Катализатор (3)	Температура реакции, °С	Соотношение (1):(2) (1):(3)	Выход продуктов алкилирования, %	Характеристика алкилата
1 –метил нафталлин	Пропилен	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	80	$\frac{1:4}{100:6}$	80	$T_{кип}=280-316^{\circ}C$ ; 60-65% метил-изопропилнафталина и 15% метилполи-изопропилнафталина
Фенол	Диизобутилен	Катионит КУ-2	110-120	$\frac{1:1}{100:25}$	50,4	$T_{кип}(10мм рт.ст)=146-149^{\circ}C$ ; $M=206; T_{пл}=82^{\circ}C$
О - креозол	Диизобутилен	Катионит КУ-2	110-120	$\frac{1:1}{100:25}$	50,8	$T_{кип}(10мм рт.ст)=144-149^{\circ}C$ ; $M=221; T_{пл}=49,8^{\circ}C$

установках. Проточная установка, использованная в данной работе, аналогична описанным ранее [23, 24].

Висбрекинг проводили в микроавтоклаве (емкость 40 мл, изготовлен из легированной стали, рассчитан на давление 30 МПа).

Методика исследования малых количеств конденсированных продуктов превращения включала следующие операции:

- отделение видимой влаги;
- выдержка 1 г продукта в фарфоровой чашке при 100° С, 200° С и 300° С по 0,5 часа с последующим взвешиванием; найденную при этом убыль массы принимали за легколетучие (ЛВ), среднее — (СВ) и труднолетучие (ТВ) вещества, соответственно. В полученном после 300° С остатке определяли содержание веществ, не растворимых в толуоле ( $C_{HPT}$ ), по методике [25]: использовали 40 мл толуола при кипячении и 20 мл толуола при промывке.

Количество термически нестойких соединений (РСВ)  $\Delta C_{HPT} = C_{HPT}^n - C_{HPT}^{TO}$ , где индексы "n" и "ТО" относятся к исходному пиролизату и пиролизату после термообработки (при определении летучих веществ ЛВ, СВ, ТВ — см. выше).

### 3.2. Исследование процесса пиролиза

Пиролиз нефтяного сырья осуществляют в трубчатых печах при 600..900° С. Для предотвращения вторичных реакций (полимеризации и др.), способствующих образованию смол, пека и кокса, вводят водяной пар (10...100 % по массе) [23, 26]. Проточная установка моделирует трубчатую печь. Газ пиролиза собирали в аспираторе, а сконденсированные продукты (смола пиролиза — с/п) — в ловушке. Пиролиз паров происходил на насадке (крупнозернистый кварцевый песок). Рекомендуемые параметры такого варианта пиролиза (парофазный крекинг) [23, 26]: температура 700-850° С; массовое соотношение водяной пар: сырье  $W=0.5...1.5$ ; время контакта  $\tau=0,2...0,7$  с.

Крекинг при 500° С и 600° С проводили в автоклаве.

Данные экспериментальных исследований приведены в табл. 7. Температурные коэффициенты скорости парофазного и парожидкостного крекинга в интервале 600...800° С близки к  $K_t=1,5$  и согласуются с данными [26].

Некоторые выводы, которые следуют из таблицы 7:

- (1) Повышение температуры процесса и времени контакта способствует повышению выхода газообразных продуктов превращения и кокса.
- (2) Увеличение количества водяного пара приводит к снижению выхода кокса и увеличению выхода газа.
- (3) Увеличение количества водяного пара и времени контакта при высоких температурах способствует обогащению смолы пиролиза (с/п) более легкими компонентами. Для содержания пека в с/п нет таких четких закономерностей (по-видимому, имеет место экстремальная зависимость).
- (4) При пиролизе с водяным паром с/п обогащается реакционноспособными компонентами, способными конденсироваться и давать продукты уплотнения при нагреве до 300° С. Т.е. пек из смолы пиролиза будет иметь повышенный выход  $\alpha$ -фракции.

Исследован состав смолы пиролиза (с/п) методом газовой хроматографии (ГХ). Воспроизвели условия ГХ-анализа [27]: колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм; твердый носитель динахром, неподвижная фаза ПЭГА 15% масс; газ — носитель — гелий (60 мл/мин); температура, °С: испарителя 250, колонки 205; внутренний эталон — ацетофенон.

Подготовка к анализу и выполнение расчетов — по [28]. Компоненты с т.кип. антрацена и выше определяли по методике [29].

Результаты сведены в табл. 8. Здесь же приведен выход смолы пиролиза и условное содержание непредельных соединений (это термически конденсирующиеся вещества — РСВ) по данным табл. 7.

При пиролизе часть компонентов антраценовой фракции претерпевает превращения (это касается, в первую очередь, компонентов с алифатическими и кислородсодержащими циклами, а также - метилпроизводных), увеличивается содержание пирена и соединений непредельного характера (табл. 8).

### 3.3. Исследование процесса висбрекинга

Низкотемпературный термический крекинг в присутствии водяного пара (висбрекинг) тяжелых нефтяных фракций осуществляют при 400-500° С и 1,9-3,0 МПа, время контакта  $\tau=90...200$  с, расход водяного пара 10...100% масс к сырью.

Таблица 7 – Термический крекинг антраценовой фракции

Температура, °C	$\tau$ , с	W	Выход, % к исх. АФ					Фракционный состав смолы пиролиза (с/п), °C				Нерастворимые в толуоле вещества в с/п С <sub>НГТ</sub> , %		Термически конденсирующиеся вещества в с/п (РСВ), %
			Газ	Кокс	Конденсированные продукты (смола пиролиза)	до 100	100- 200	200- 300	Пек (>300)	Исходной (С <sub>НГТ</sub> <sup>а</sup> )	Термообработанной (С <sub>НГТ</sub> <sup>то</sup> )			
Контр. опыт	-	-	-	-	100	0,8	20,0	60,3	18,9	4,7	5,6			0,9
600*	600	-	24	20	56	0,9	15,0	2,9	81,2	65,2	71,3			6,1
600*	600	0,5	33,6	-	66,4	-	25,9	3,4	70,9	14,3	35,6			21,3
500*	900	0,5	-	-	100	2,1	29,4	29,0	39,5	9,3	28,6			19,3
750	10	-	8,2	11,0	80,8	4,0	18,9	1,6	75,5	13,9	21,5			7,6
700	10	0,5	22	8,6	79,4	1,8	21,3	34,6	42,3	26,8	51,2			24,2
800	0,2	0,5	34	25	41	2,6	18,6	25,3	53,5	24,0	45,1			21,1
800	0,2	1,0	38	16	46	2,9	27,1	28,6	41,4	30,1	48,3			18,2
800	0,5	1,0	47	21	32	6,2	31,5	15,1	47,2	33,2	49,7			16,5

\* парожидкостный крекинг в автоклаве (р. 3.1) под давлением до 100атм. Остальное – парофазный крекинг при атмосферном давлении в трубчатой печи.  $\tau$  – условное время контакта; W – массовое соотношение вода: АФ (антраценовая фракция); с/п – смола пиролиза (пиролизат).

В этих условиях термодинамическая стабильность углеводородов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекуле) понижается в следующем ряду [30, 49]: парафины>нафтены>олефины>



Таблица 8 – ГХ-исследования смолы пиролиза

Наименование компонентов	Состав, % по массе		
	Исходная АФ (контрольный опыт)	с/п (700°, 10с)	с/п (800°, 0,6с)
Низкокипящие компоненты (метилпроизводные бензола, инден, кумарон и др.)	0,4	0,9	2,1
нафталин+тионафтен	2,6	3,2	4,5
1 – и 2-метилнафталины, 2,6-ксиленол, фенол, о-крезол	1,9	0,8	0,4
Диметилнафталины, дифенил, ксиленолы, хинолин, н/и	1,7	0,7	0,2
Аценафен, 3,4-ксиленол, н/и	2,1	1,3	0,3
Дифениленоксид	1,3	0,6	0,1
Флуорен+индол	3,2	1,8	0,7
2- и 3-метилфлуорены, н/и	1,4	0,5	0,3
Фенантрен+антрацен	24,6	14,3	15,8
Карбазол	5,9	3,2	1,5
Флуорантен	3,3	1,6	0,8
Пирен	4,8	5,2	6,1
Другие высококипящие неидентифицированные (н/и) соединения	52,6	65,9	67,2
Непредельные соединения (условно: $\Delta C_{\text{нрт}}$ по табл. 7)	0,9	24,4	16,5
Выход с/п, % от АФ	100,0 (АФ)	79,4	32,0

ароматические углеводороды (до 400° К). Но при более высоких температурах (выше 900° К) порядок меняется на обратный.

Заметный термический крекинг нефтяного сырья начинается при 300-350° С [26].

В интервале 370-425° С скорость крекинга удваивается при подъеме температуры на 12° С, в интервале 450-600° С – при подъеме температуры на каждые 14-17° С [26, 283].

При висбрекинге нефтяного сырья (от лигроинов до гудронов) процесс ведут при 450-540° С и 40-60 ат. Скорость крекинга возрастает с ростом молекулярной массы углеводородов (потому крекинг мазута проводят при сравнительно невысокой температуре – около 470° С).

Эти условия способствуют образованию смолисто-асфальтовых веществ.

В табл. 9 приведены результаты висбрекинга антраценовой фракции в автоклаве. Расчетное давление от 10,1 МПа (450° С, W=0,5) до 15, 1 МПа (600° С, W=1,0). В табл. 9 включены только те эксперименты, в которых не наблюдалось образование кокса.

После загрузки и герметизации автоклава его нагревали до 80° С, тщательно встряхивали до образования устойчивой эмульсии. Встряхивание автоклава продолжали при нагреве и выдержке. Отсчет времени  $\tau$  начинали после подъема температуры до заданного значения (время подъема определено заранее). По истечении  $\tau$  нагрев автоклава отключали и охлаждали автоклав водой.

В таблице 10 представлены результаты газохроматографического (ГХ) анализа конденсированных продуктов (к/п) висбрекинга. Как и при пиролизе (р.3.2), при висбрекинге может быть получено некоторое дополнительное количество низкокипящих компонентов (производных бензола и непредельных соединений) и нафталина, но преобладают реакции уплотнения и образования более тяжелых соединений непредельного характера. Зависимости выходов отдельных соединений от условий висбрекинга сложны (скорее всего, существует оптимум по каждому компоненту), но приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что заметного превращения антраценовой фракции в бензол или нафталин не происходит.

Для полноты картины в таблицу 10 включены данные по условному содержанию непредельных соединений ( $\Delta C_{\text{нрт}}$  по таблице 9) и выходу к/п от АФ, а также по составу исходной АФ.

Данные таблиц 9 и 10 подтверждают и уточняют закономерности, выявленные нами при пиролизе АФ (р.3.2):

Таблица 9 – Висбрекинг антраценовой фракции

Температура, °C	$\tau$ , с	W	Выход, % к исх. Аф		Фракционный состав конденсированных продуктов °C				Нерастворимые в толуоле вещества в к/п $C_{арт}$ %		Термически конденсирующиеся вещества в к/п ( $\Delta C_{арт}$ )
			Газ	Конденсированные продукты (к/л)	до 100	100- 200	200- (>300)	Пек 300	Асходных ( $C_{арт}^1$ )	Термообработанных ( $C_{арт}^{то}$ )	
Контр. опыт	-	-	-	100,0	0,8	20,0	60,3	18,9	4,7	5,6	0,9
450	90	0,5	-	100,0	1,2	15,5	63,2	20,1	5,6	15,8	10,2
450	200	0,5	-	100,0	1,9	5,2	65,4	26,5	6,8	18,8	12,6
450	200	1,0	-	100,0	1,4	10,6	62,1	25,9	6,1	17,4	11,3
500	90	0,5	-	100,0	3,3	20,0	45,5	31,2	7,3	25,7	18,4
500	200	0,5	-	100,0	2,6	25,1	37,7	34,6	8,2	25,8	17,6
500	900	0,5	-	100,0	2,1	29,4	29,0	39,5	9,3	28,6	19,3
550	90	0,5	10,2	89,8	3,8	45,3	14,3	36,6	10,7	31,5	20,8
550	90	1,0	8,4	91,6	4,0	50,5	11,4	34,1	10,1	29,6	19,5
600	90	0,05	16,3	83,7	2,3	28,2	22,9	46,6	12,4	29,5	17,1
600	200	0,5	25,1	74,9	1,8	26,8	18,6	52,8	11,8	32,3	20,5
600	600	0,5	33,6	66,4	-	25,9	3,4	70,9	14,3	35,6	21,3
600	600	1,0	34,0	66,0	1,0	27,3	8,5	63,2	10,2	25,7	15,5

1. Повышение температуры и времени контакта ( $\tau$ ) благоприятствует образованию газообразных продуктов висбрекинга. При этом расход водяного пара в пределах  $W=0,5...1,0$  существенно не влияет на этот процесс.

2. Зависимость выхода более легкокипящих продуктов, испаряющихся при 100° С (ЛВ) и при 200°С (СВ), от условий висбрекинга сложна и, по-видимому, экстремальна. В данных, которые

Таблица 10 — ГХ-исследования смолы пиролиза

Наименование компонентов	Состав, % по массе			
	Исходная АФ (контрольный опыт)	к/п висбрекинга		
		500 <sup>0</sup> /90с (W=0.5)	550 <sup>0</sup> /90с (W=1.0)	600 <sup>0</sup> /200с (W=1.0)
Низкокипящие компоненты (метилпроизводные бензола, инден, кумарон и др.)	0,4	1,2	1,4	0,5
Нафталин+тионафтен	2,6	2,9	5,6	4,1
1 – и 2-метилнафталины, 2,6- ксиленол, фенол, о-крезол	1,9	1,5	2,7	0,3
Диметилнафталины, дифенил, ксиленолы, хиолин, н/и	1,7	1,2	1,0	0,2
Аценафтен, 3,4-ксиленол, н/и	2,1	1,9	0,6	0,2
Дифениленоксид	1,3	1,1	0,8	-
Флуорен+индол	3,2	2,5	0,6	0,5
2- и 3-метилфлуорены, н/и	1,4	1,2	0,4	0,1
Фенантрен+антрацен	24,6	18,6	17,9	17,3
Карбазол	5,9	5,1	4,5	4,2
Флуорантен	3,3	1,9	0,9	0,7
Пирен	4,8	4,9	5,1	4,9
Другие высококипящие неидентифицированные (н/и) соединения	52,6	56,0	58,5	67,0
Непредельные соединения (условно: $\Delta C_{HPT}$ по табл. 9)	0,9	18,4	19,5	20,5
Выход к/п, % от АФ	100,0 (АФ)	100	91,6	74,9

получены в настоящей работе, максимальному содержанию СВ и ЛВ в к/п соответствует 550<sup>0</sup> С. С ростом  $\tau$  выход их несколько снижается.

3. Рост температуры и времени контакта ( $\tau$ ) способствуют повышению выхода крекинг-остатка (пека).

Таким образом, исследования висбрекинга антраценовой фракции позволяют оценить возможности этого процесса.

Прежде всего, существуют условия, исключающие явное образование кокса. Количество газообразных продуктов можно регулировать или даже полностью избежать газообразования ( $\leq 500^{\circ}\text{C}$ ).

При условиях, исключающих образование газа, выход низкокипящих продуктов (компонентов поглотительной и более легких фракций) невелик. В то же время висбрекинг позволяет получить на базе АФ дополнительное количество пека, содержащего повышенное количество не растворимых в толуоле веществ ( $\alpha$ -фракции).

Так, если при 500<sup>0</sup> С и  $\tau=900$  с получены продукты конденсации с содержанием  $C_{HPT}^{TO} = 28,6\%$ , то в пересчете на пек (при его выходе 39,5% от к/п) содержание  $\tau$ -фракции в нем составит 72,4%.

### Выводы

1. Предложены способы и подходы, позволяющие с использованием традиционного коксохимического сырья (каменноугольные масла, фракции, пеки) получить дорожные вяжущие (ДОВ), приближающиеся по вязкостным и экологическим характеристикам к дорожным нефтяным битумам (каменноугольные битумы).

2. Эти подходы основываются на хорошо изученных и освоенных в промышленных масштабах процессах: термоокисление, пиролиз, химическая модификация (алкилирование).

3. Как показано в данной работе, каждый из этих подходов позволяет варьировать степень уплотнения исходного сырья в широких пределах, о чем свидетельствует возрастание содержания конденсированных продуктов (а следовательно, вязкости и вяжущих свойств). Комбинация же этих подходов позволит решить практически любую задачу, связанную с качеством ДОВ.

4. Рассмотренные подходы в то же время открывают путь к получению нетоксичных и экологически безопасных ДОВ вследствие достаточно высокой реакционной способности полициклических ароматических углеводородов и нестойкости бенз[а]пирена и других канцерогенов [31].

5. Эти же подходы могут быть положены в основу технологии получения ДОВ из продуктов пиролиза или растворения низкометаморфизованных каменных и даже бурых углей [7, 32-34], что станет предметом дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пактер М.К. Углекислота — перспективный источник углеводородного топлива / М.К. Пактер, Н.П. Скрипченко // Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение: Сб. научн. тр. УкрГосНИИпластмасс. — Донецк: Друк — ИНФО, 2006. — С. 110-123.
2. Цикарев Д.А. Новые стратегии в углекислоте и угольной энергетике / Д.А. Цикарев // Кокс и химия, 2004, №9. — С. 42-43.
3. Брик Д.В. Вугілля як сировина енергетики ХХ століття / Д.В. Брик, Р.Г. Макітра, М.І. Павлюк // Углекислотный журнал, 2006, №1-2, С. 44-47.
4. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования углей для производства полимерных материалов / М.С. Литвиненко, И.М. Носалевич. — Харьков: Металлургиздат, 1962. — 428 с.
5. Братчун В.І. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів / В.І. Братчун, В.О. Золотарьов, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов. Під ред. д.т.н. В.І. Братчуна. — Макіївка: ДонНАБА, 2006. — 303 с.
6. Братчун В.И. Дорожные органические вяжущие как олигомер-полимерные коллоидные системы / В.И. Братчун, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов, Н.С. Коннов, Д.В. Гуляк // Сб. научн. тр. Института строительства и архитектуры. - М.: Моск. гос. строит. ун-т, 2009. — С. 38-45.
7. Справочник коксохимика, т. III / под ред. А.К. Шелкова: Улавливание и переработка химических продуктов коксования. - М.: Металлургия, 1966. — 391с.
8. Привалов В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. - М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
9. Пат. України №22097. МКИ с 10, с 3/00. Спосіб одержання мезофазно-мезогенного високотемпературного пеку із антраценової фракції / В.І. Шустиков, Ф.Ф. Чешко, І.Н. Пітюлін та ін. — Опубл. — 1998. Промислова власність, №12.
- А.с. СССР №1754761. МКИ С 10, С 1/16. Получение пека из антраценовой фракции каменноугольной смолы путем её обработки под давлением собственных паров.
10. Коляндра Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л.Я. Коляндра. — Харьков. Металлургиздат, 1962. — 468с.
11. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования, ч.2. / А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А. Власов, С.И. Кауфман. — Донецк: Восточн. изд. Дом, 2002. — 228с.
12. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / Е.Т. Ковалев. — Харьков: Контраст, 2001. — 216 с.
13. Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков. — М.: Металлургия, 1992. — 256 с.
14. Колесников Р.Я. Изучение причин старения поглотительного масла в обороте / Р.Я. Колесников и др. // Кокс и химия, №9, 1974. — С. 30-31.
15. Чуищев В.И. О качестве каменноугольного поглотительного масла / В.И. Чуищев // Кокс и химия, №9, 1986. — С. 50-51.
16. Галеева С.Б.. Изменение состава каменноугольной смолы при термической обработке / С.Б. Галеева и др. // Кокс и химия, №8, 1988. — С. 34-36.
17. Гоголева Т.Я. Исследование абсорбционной и полимеризационной способности поглотительных масел / Т.Я. Гоголева и др. // Кокс и химия, №10, 1981. — С. 31-34.
18. Гоголева Т.Я. Исследование зависимости между показателями свойств каменноугольного поглотительного масла / Т.Я. Гоголева, Е.Т. Ковалев. // Кокс и химия, №6, 1982. — С. 19-23.
19. Карат Л.Д. Термореактивные олигомеры на основе непредельных фракций коксохимических производств / Л.Д. Карат, В.И. Стрельцов, М.К. Пактер // Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение: Сб. научн. тр. УкрГосНИИпластмасс. — Донецк: Друк — ИНФО, 2005. — С. 61-67.
20. Пат. США 6010617. Makerer C.R. et.al. Реф. Д.А. Цикарева "Процесс получения неканцерогенных продуктов из каменноугольной смолы" // Кокс и химия, №6, 2002. — С. 44.
21. Дмитриев С.А. Некоторые вопросы алкилирования фенолов высшими моноолефинами. Сообщ. 1 / С.А. Дмитриев, О.Н. Цветков и др. // В кн. "Новые способы получения химических продуктов на основе горючих ископаемых". — М.: Наука, 1966. — С. 22-37.
22. Ермишина А.М. Исследование в области алкилирования производственных нафталина олефинами / А.М. Ермишина, Л.Д. Глушман // УХИН. Сб. научн. тр., Вып. №23. — М.: Металургія, 1971. — С. 178-183.
23. Белов П.С. Практикум по нефтехимическому синтезу / П.С. Белов, Т.П. Вишнякова, Я.М. Паушкин. — М.: Хи-

- мня, 1987. — С. 49, 121.
24. Богданов И.Ф. Опыт обессеривания тяжелых нефтяных остатков пролизом на железных катализаторах / И.Ф. Богданов, Л.А. Коровина // В кн. Термический и окислительный гидролиз топлив и высокополимерных материалов. Сб. статей ИГИ. — М.: Металлургия, 1968. — С. 351-352.
25. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман — М.: Металлургия, 1968. — С. 351-352.
26. Химический энциклопидический словарь. — М.: СЭ, 1983. — С. 442.
27. Гоголева Т.Я. Исследование распределения компонентов смолы по фракциям в зависимости от ее влажности / Т.Я. Гоголева, А.А. Пластун, Л.С. Максимов // Кокс и химия, №9, 1982. — С. 40-44.
28. ГОСТ 30141-94. Масла каменноугольные. Газохроматографический метод определения основного компонентного состава.
29. Соболева Т.П. Исследование химического состава пековых дистиллятов / Т.П. Соболева и др. // Кокс и химия, №4, 1975. — С. 34-37.
30. Лебедев Н.Н. Основы органического и нефтехимического синтеза / Н.Н.Лебедев. — М.: Химия, 1971. — 840 с.
31. Журавлев Н.В. Полициклические ароматические углеводороды в основе коксохимического производства / Н.В. Журавлев // Кокс и химия, №6, 2007. — С. 35-38.
32. Братчун В.И. Дорожний дьогтеполимербетон. / В.И. Братчун, В.А. Золотарьов, А.Н. Бачурин. — Киев: Вища школа, 1987. — С. 80-84.
33. Апостолов С.А. Научные основы производства битумов. / С.А. Апостолов. — Л.: Ленинградский университет, 1988. — С. 66-74.
34. Караваев Н.М. Искусственное жидкое топливо из бурых углей / Н.М. Караваев // Химическая переработка бурых углей в СССР. — Сб. статей. — М.: Плановое хозяйство, 1938. — С. 363-380.

М. К. ПАКТЕР, В. І. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, В. В. КОНОВАЛОВ,  
І. Ф. РИБАЛКО  
ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ ДОРОЖНІХ ОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ НА  
ОСНОВІ ТВЕРДИХ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН. КОКСОХІМІЧНА СИРОВИНА  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розглянуті перспективи отримання органічних в'язучих для дорожнього будівництва (ДОВ) на основі продуктів високотемпературного коксування кам'яного вугілля (коксохімічних продуктів): фракцій кам'яновугільної смоли, їх сумішей з кам'яновугільним пеком (дорожніх дьогтів). Проаналізовано принципи відмінності в технології, хімічному і груповому складі кам'яновугільних дорожніх дьогтів (КДД) і нафтових бітумів, одержаних шляхом окислення гудронів.

Базуючись на виявлених відмінностях, запропоновані технологічні рішення, що дозволяють регулювати компонентний і груповий склад КДД (та їх токсичні характеристики включно).

Виходячи з літературних даних і власних експериментів, запропоновано використання процесів термічного окислення, хімічної модифікації та піролізу для одержання ДОВ з коксохімічної сировини. Стаття є першою з серії публікацій з розробки хімічних і фізико-хімічних способів отримання аналогів дорожніх нафтових бітумів з копалин вугілля — вугільних бітумів, що наближаються за якістю, технологічними і екологічними властивостями до дорожніх нафтових бітумів.

**дорожнє будівництво, органічні в'язучі речовини коксохімічного походження, фракції кам'яновугільної смоли, пек, термічне окислювання, хімічна модифікація, піроліз**

M. K. PAKTER, V. I. BRATCHUN, V. L. BESPALOV, V. V. KONOVALOV, I. F. RYBALKO  
PROSPECTS OF ROAD ORGANIC ASTRINGENTSON RESEIVING THE BASIS OF  
HARD COMBUSTIBLE 1. COKE CHEMICAL RAW MATERIAL  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The prospects of receiving of organic astringent for road building (RB) on the basis of high temperatures products of anthracites coals coking are considered (coke chemical products): faction of coal resin and their mixtures with coal pitch (road tars). In to the basis of this considered the analysis of principles distinctions technology, component and group composition of coal road tars (CRD) and oil bitumens received by the method of oxidization of oil products

Being based on the exposed distinctions, technological solutions are proposed allowing directionally to regulate component and group composition of CRD (including also their toxic diseriptions).

Based on the literature information of data and own experiments the conclusion has been done about perspective using of thermal oxidization processes chemical modification and pyrolysis for the receiving of ROA out of coke chemical row material.

The article is one of the first from the publication series about elaboration of chemical and physical methods

of analogues reseiving of road oil bitumens out of mineral coals — the coal bitumens similar in quality of technological and ecological properties as for the road oil bitumens.  
**road building, organic astringent substances of coke of chemical production, coal resin, pitch, thermal oxidization, chemical modification pyrolysis**

**Пактер Михайло Костянтинович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Братчун Валерій Іванович** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Заслужений діяч науки і техніки України. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Беспалов Віталій Леонідович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: синтез органічних в'язучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Коновалов Володимир Васильович** — старший викладач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Рыбалко Иван Федотович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Пактер Михаил Константинович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Братчун Валерий Иванович** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика получения технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Беспалов Виталий Леонидович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Коновалов Владимир Васильевич** — старший преподаватель кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Рыбалко Иван Федотович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Pakter Mykola Konstantinovich** — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of effective technologies of processing of tekhnogenous raw materials in to the components of composition materials.

**Bratchun Valery Ivanovich** — doctor of Engineering sciences professor the Head of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coverings on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes: elaboration of effective technologies of tekhnogenous raw material processing into the components of composition materials.

**Bespalov Vitaly Leonidovich** — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials

Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic for producing of compositional, road materials using while building of structural layers of non-rigid coverings of highways of the high lasting.

**Konovalov Volodymyr Vasil'evych** — senior lecturer of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw materials in to the components of composition materials.

**Rybalko Ivan Fedotovych** — the candidate of technical sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw materials in to the components of composition materials.

УДК 625.046:356.4

**В. И. БРАТЧУН<sup>а</sup>, Н. А. СТОЛЯРОВА<sup>б</sup>, Е. О. РАУС<sup>б</sup>, В. Л. БЕСПАЛОВ<sup>а</sup>, М. В. ДЕРКАЧ<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>б</sup>Автомобильно-дорожный институт  
Донецкого национального технического университета

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТОГО АСФАЛЬТОПОЛИМЕРСЕРОБЕТОНА, ПРИГОТОВЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРЕЗЕРОВАННОГО АСФАЛЬТОБЕТОННОГО ЛОМА**

Определены показатели качества переформованного горячего асфальтобетона, гранулометрии минеральных материалов, нефтяного дорожного битума, полученного методом экстрагирования из фрезерованного асфальтобетонного лома. Приведены физические и механические свойства литой асфальтополимерсеробетонной смеси и асфальтополимерсеробетона, содержащих в своем составе от 10 до 30 % по массе фрезерованного асфальтобетонного лома. Экспериментально доказана возможность использования в составе литого асфальтополимерсеробетона фрезерованного асфальтобетонного лома, снижающего стоимость текущего ремонта покрытий автомобильных дорог.

**фрезерованный асфальтобетонный лом, минеральная смесь, битумнополимерсерное вяжущее, плотность смеси, прочность отремонтированного участка покрытия автомобильной дороги**

**Введение.** За последние десятилетия рост транспортных нагрузок и интенсивности движения возрос от 104 до 2·104 автомобилей в сутки с нагрузкой колеса от 6 до 13 кН. В то же время, мониторинг состояния асфальтобетонных покрытий городских улиц показывает, что проблема качественного и быстрого ремонта покрытий дорог актуальна.

Использование литых асфальтобетонных смесей для ремонта выбоин на асфальтобетонных покрытиях обеспечивает качественное и быстрое устранение разрушений при значительном увеличении сроков службы отремонтированных покрытий.

Высокое содержание битума (до 11%) и минерального порошка (до 20%) в литом асфальтобетоне удорожает этот ремонтный материал. Одним из способов удешевления является вторичное применение материалов дорожных покрытий, полученных холодным рисайклингом при ремонте дорог. Повторное использование асфальтобетона позволяет в значительной мере снизить расход битума и минерального порошка, а также энергетические затраты, связанные с высокой температурой приготовления литых и горячих асфальтобетонных смесей.

**Целью работы** является разработка состава литого асфальтополимерсеробетона, сопоставимого по затратам с обычным, уплотняемым асфальтобетоном, имеющим высокие прочностные качества с использованием в качестве замены части минеральной смеси фрезерованного асфальтобетонного лома.

**Экспериментальные исследования.** Интерпретация результатов. При холодном фрезеровании образуется поморганоминеральный материал, представляющий собой смесь минеральных материалов, обработанных битумом. Зерновой состав и содержание вяжущего во фрезерованном асфальтобетонном ломе, а также аналогичные показатели в смесях типа А и Б приведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, фрезерованный асфальтобетонный лом в чистом виде не отвечает требованиям ДСТУ Б.В. 2.7-119-2003 "Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон дорожный и аэродромный" и не может быть использован без дополнительного введения в его состав добавок, корректирующих гранулометрию.

© В. И. Братчун, Н. А. Столярова, Е. О. Раус, В. Л. Беспалов, М. В. Деркач, 2010



**Таблица 1** — Зерновые составы и содержание вяжущего во фрезерованном асфальтобетонном ломе и асфальтобетонных смесях типа А и Б

Наименование материала	Размеры зерен, мм, мельче, в % по массе									Содержание битума, %
	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071	
Фрезерованный асфальтобетонный лом	87,4-100	80,1-95,8	60,0-88,6	45,3-83,2	37,2-72,8	30,9-61,4	13,7-46,1	10,6-39,9	8,4-20,5	5,4-6,9
Горячая плотная смесь, тип А	75-100	62-100	40-50	28-38	20-28	14-20	10-16	6-12	4-10	4,5-6
Горячая плотная смесь, тип Б	80-100	70-100	50-60	38-48	28-37	20-28	14-22	10-16	6-12	5,0-6,5

Вяжущее во фрезерованном асфальтобетонном ломе состарено и не соответствует требованиям ДСТУ 4044-2001 "Битуми нефтяные дорожные вязкие". Результаты исследования дисперсной структуры битумов, извлеченных из асфальтобетонного лома (средние пробы) методом экстрагирования, приведены в таблице 2. В качестве растворителя вяжущего использовалась спиртово-толуольная смесь в соотношении 1:1.

Данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о том, что органическое вяжущее содержит большое количество асфальтенов и недостаточное количество мальтенов (углеводородов и смол), обеспечивающих ему пластические свойства.

В то же время известно, что для приготовления литых асфальтобетонных смесей применяют битумы с низкой пенетрацией и высокой температурой размягчения марки. Исходя из этого, приготовление композиционных литых асфальтобетонных смесей с использованием в их составе 15-30% фрезерованного асфальтобетонного лома имеет перспективу.

Для проведения исследования возможности применения фрезерованного асфальтобетона в составе композиционного литого асфальтобетона подобраны составы, используемые для текущего ремонта покрытий дорог. Содержание фрезерованного асфальтобетона варьировали с шагом 10% — 10, 20 и 30%. Гранулометрические составы подобранных смесей приведены в таблице 3.

Во фрезерованном асфальтобетоне содержится меньшее количество щебеночных фракций (>1,25мм) и меньшее количество частиц, соответствующих минеральному порошку (<0,071 мм), что объясняется происхождением лома из горячего уплотняемого асфальтобетона типов Б и В, содержащего частиц мельче 0,071 мм 6-14%.

**Таблица 2** — Групповой состав битумов, выделяемых из фрезерованного асфальтобетона

Наименование битума	Содержание, %								
	Асфальтены	Смолы			Парафинонафтеновые	Углеводороды			
		Спиртобензольные	Петролейнобензольные	Сумма		Ароматические			Сумма
						Легкие	Средние	Тяжелые	
1 Битум из фрезерованного асфальтобетона. Проба №1	27,83	21,75	12,98	34,73	3,24	17,60	10,14	4,75	35,73
2 Битум из фрезерованного асфальтобетона. Проба №2	30,50	21,69	13,34	35,03	3,20	19,39	5,76	3,89	32,24

Таблица 3 — Результаты подбора зернового состава композиционной литой асфальтобетонной смеси V типа

Наименование материала	Прошло через сито, мм, %										
	%	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Применяемые материалы											
Щебень 5-20 мм	-	92,3	61,6	33,5	5,1	2,6	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2
Отсев 0,01-10мм	-	100	100	99	76,5	58,2	33,0	19,9	13,8	11,3	9,1
МП	-	100	100	100	100	100	100	97,6	88,1	86	81,1
Фрезерованный а/б лом	-	100	100	95	72,5	57,9	40,8	31,3	23,6	18,7	9,2
Требования ТУ У В.2.7-45.2-00018112-270:2007 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетоны литые «Гусасфальт»											
Смесь V типа	-	100-100	50-100	50-100	50-65	13-65	13-65	13-65	13-65	13-65	13-18
Зерновой состав подобранных смесей											
Щебень 5-20 мм	35	31,4	20,9	11,4	1,7	0,9	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
Отсев 0,01-10мм	50	50	50	49,5	38,2	29,1	16,5	10	6,9	5,6	4,6
МП	15	15	15	15	15	15	15	14,6	13,1	12,8	12
Фрезерованный а/б лом	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Смесь №1</b>	<b>100</b>	<b>96,4</b>	<b>85,9</b>	<b>75,6</b>	<b>54,9</b>	<b>45</b>	<b>32,1</b>	<b>25,1</b>	<b>20,5</b>	<b>18,8</b>	<b>17</b>
Щебень 5-20 мм	35	31,4	20,9	11,4	1,7	0,9	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
Отсев 0,01-10мм	40	40	40	39,6	30,6	23,3	13,2	8	5,5	4,5	3,6
МП	15	15	15	15	15	15	15	14,6	13,1	12,8	12
Фрезерованный а/б лом	10	10	10	9,5	7,2	5,8	4,1	3,1	2,4	1,9	0,9
<b>Смесь №2</b>	<b>100</b>	<b>96,4</b>	<b>85,9</b>	<b>75,5</b>	<b>54,5</b>	<b>45</b>	<b>32,9</b>	<b>26,2</b>	<b>21,5</b>	<b>19,6</b>	<b>16,9</b>
Щебень 5-20 мм	35	31,4	20,9	11,4	1,7	0,9	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
Отсев 0,01-10мм	30	30	30	29,7	23	17,5	9,9	6	4,1	3,4	2,7
МП	15	15	15	15	15	15	15	14,6	13,1	12,8	12
Фрезерованный а/б лом	20	20	20	19	14,5	11,6	8,2	6,3	4,7	3,7	1,8
<b>Смесь №3</b>	<b>100</b>	<b>96,4</b>	<b>85,9</b>	<b>75,1</b>	<b>54,2</b>	<b>45</b>	<b>33,7</b>	<b>27,4</b>	<b>22,4</b>	<b>20,3</b>	<b>16,9</b>
Щебень 5-20 мм	35	31,4	20,9	11,4	1,7	0,9	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4
Отсев 0,01-10мм	20	20	20	19,8	15,3	11,6	6,6	4	2,8	2,3	1,8
МП	15	15	15	15	15	15	15	14,6	13,1	12,8	12
Фрезерованный а/б лом	30	30	30	28,5	21,8	17,4	12,2	9,4	7,1	5,6	2,8
<b>Смесь №4</b>	<b>100</b>	<b>96,4</b>	<b>85,9</b>	<b>74,7</b>	<b>53,8</b>	<b>44,9</b>	<b>34,4</b>	<b>28,5</b>	<b>23,5</b>	<b>21,1</b>	<b>17</b>

В таблице 4 представлены физико-механические показатели композиционного литого асфальтополимерсеробетона в зависимости от содержания в нем фрезерованного асфальтобетонного лома.

Можно отметить следующие характерные тенденции изменения физико-механических свойств литого асфальтополимерсеробетона при увеличении количества добавляемого в него при приготовлении смеси фрезерованного асфальтобетонного лома.

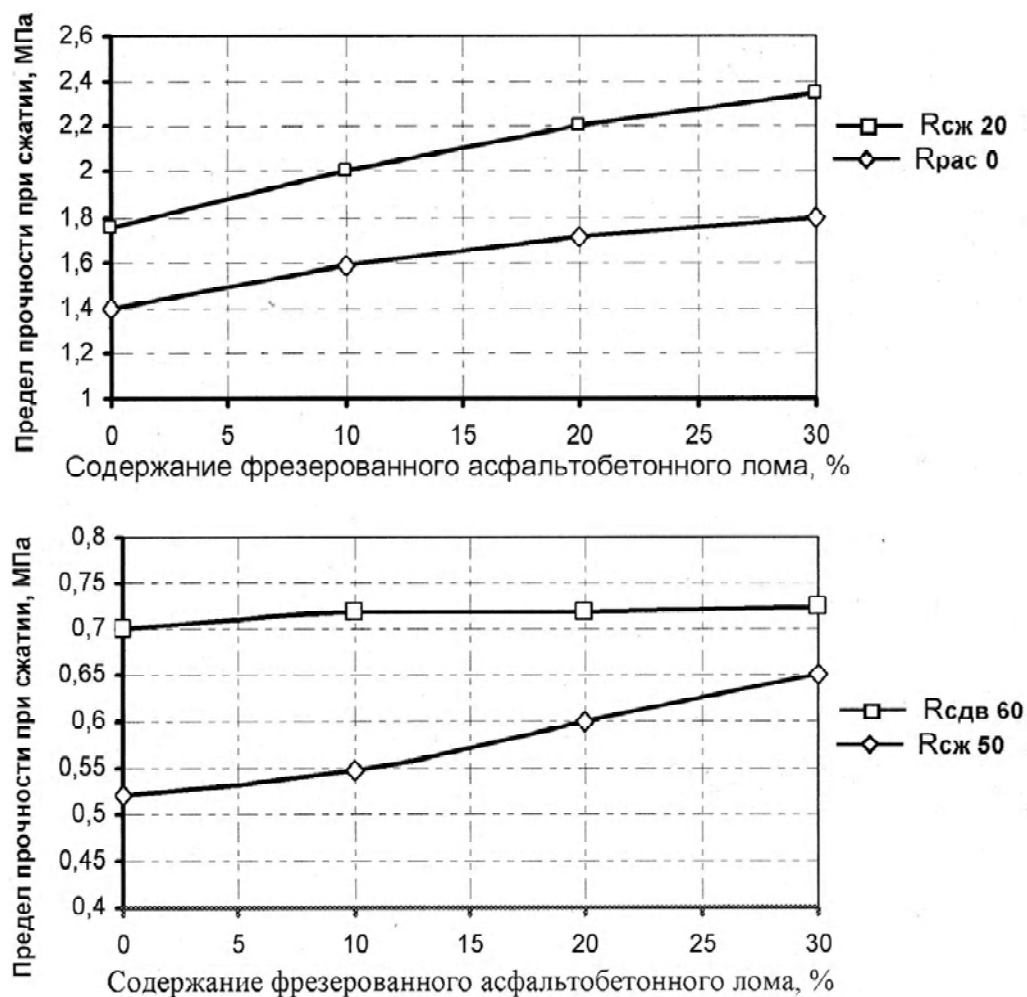
Средняя плотность снижается при увеличении количества фрезерованного асфальтового лома с 0 до 30% от 2365 до 2348 кг/м<sup>3</sup>.

Осадка конуса, характеризующая удобоукладываемость смеси при увеличении количества фрезерованного асфальтового лома, снижается.

Прочность литого асфальтополимерсеробетона растет при увеличении содержания фрезерованного асфальтобетонного лома.

**Таблица 4** – Физико-механические показатели свойств композиционной литой асфальтополимерсеробетонной смеси и асфальтополимерсеробетона

№		Состав, %					Физико-механические показатели							
		лом	5-20	0-10	МП	БПВ	ρ, г/см <sup>3</sup>	W, %	ОК, мм	ППШ, мм	R <sub>сж20</sub> , МПа	R <sub>сж50</sub> , МПа	R <sub>рас0</sub> , МПа	R <sup>стб</sup> <sub>60</sub> , МПа
Составы приведены (табл. 2)	1	0	35	50	15	9,5	2,365	0,41	33	9	1,81	0,51	1,35	0,70
	2	10	34	51	15	9	2,360	0,42	32	8	2,00	0,54	1,59	0,71
	3	20	33	52	15	8,5	2,357	0,43	31	7	2,20	0,60	1,70	0,72
	4	30	32	53	15	8	2,348	0,43	30	6	2,26	0,65	1,80	0,73
Требования ТУ У В.2.7-45.2-00018112-270:2007								не более 0,5	не менее 30	1-10				



**Рисунок 1** – Зависимость прочностных показателей литого асфальтополимерсеробетона V типа от содержания в его составе фрезерованного асфальтобетонного лома.

Оптимальное количество фрезерованного асфальтобетонного лома 20% принято на основании определения температуры смеси минеральных материалов с целью получения на выходе из смесителя смесь с температурой 175° С.

**Выводы.** Используемые кондиционные вяжущие и минеральный порошок ограничивают возможность применения литого асфальтополимерсеробетона для ремонта покрытий автомобильных дорог в связи с высокой стоимостью смеси. Частичное решение этого возможно при

использовании в качестве замены части минеральной смеси фрезерованным асфальтобетонным ломом, являющегося отходом ремонта асфальтобетонных покрытий, методом холодного фрезерования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Концепція науково-технічної політики в дорожньому господарстві України на період 2006-2011 роки. Наказ Державної служби автомобільних доріг України від 09.02.2006 № 37. Київ, 2006. — 9 с.
2. ТУ У В.2.7-45.2-00018112-270:2007 "Смеси асфальтобетонные и асфальтобетоны литые "Гусасфальт".
3. ТУ 5718-002-53737504-01 Смеси сероасфальтобетонные литые и литой сероасфальтобетон. М, 2001, Госстандарт России, 14 с.
4. City investigates different roadway repair methods. Robson John, Cohem Michall. — Public Works. — 1984. — №4. — s. 70-71.
5. Патент на винахід № 82922. Лита асфальтополімерсіркобетонна суміш. Винахідники: Братчун В.І., Столярова Н.О., Беспалов В.Л.
6. Holey Success. Deodat Budhu. — Public Works online. — 2007. — April №1.
7. Mining for savings. Daniel C. Brown. — Public Works online. — 2007. — April №1.
8. Reclaimed Asphalt Pavement and fractionated RAP take off. Andy Bateman. Aggregates and Road Building.

В. І. БРАТЧУН<sup>а</sup>, Н. О. СТОЛЯРОВА<sup>б</sup>, Е. О. РАУС<sup>б</sup>, В. Л. БЕСПАЛОВ<sup>а</sup>,  
М. В. ДЕРКАЧ<sup>а</sup>

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛИТОГО  
АСФАЛЬТОПОЛІМЕРСІРКОБЕТОНУ, ВИГОТОВЛЕНОГО З  
ВИКОРИСТАННЯМ ФРЕЗЕРОВАНОГО АСФАЛЬТОБЕТОННОГО ЛОМУ

<sup>а</sup>Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>б</sup>Автомобільно-дорожній інститут Донецького національного технічного університету

Визначені показники якості переформованого гарячого асфальтобетону, гранулометрію мінеральних матеріалів, нафтового дорожнього бітуму, отриманого методом екстрагування з фрезерованого асфальтобетонного лому. Наведено фізичні і механічні властивості літої асфальтополімерсіркобетонної суміші і асфальтобетону, що вміщують в своєму складі від 10 до 30% по масі фрезерованого асфальтобетонного лому.

Експериментально доведена можливість використання в складі литого асфальтополімерсіркобетону фрезерованого асфальтобетонного лому, який знижує вартість поточного ремонту покриттів автомобільних доріг.

**фрезерований асфальтобетонний лом, мінеральна суміш, бітумнополімерсіркове в'язуче, щільність суміші, міцність відремонтованої ділянки покриття автомобільної дороги**

V. I. BRATCHUN<sup>a</sup>, N. O. STOLAROVA<sup>b</sup>, E. O. RAUS<sup>b</sup>, V. L. BESPALOV<sup>a</sup>,  
M. V. DERKACH<sup>a</sup>

RESEARCH OF PHYSIC-MECHANIC PROPERTIES OF CAST  
ASPHALTPOLYMERSULPHUR CONCRETE, PREPARED WITH THE USE  
MILLED ASPHALTIC CROW-BAR

<sup>a</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup>Automobile Institute of Donetsk National Technical University

The indexes of quality of pereformovannogo hot asfal'tobetona are certain, granulometrysts of mineral materials, oil road bitumen extracting got a method, from the milled asfal'tobetonnoy crow-bar. Physical and mechanical properties of poured asfal'topolymerserobetonnoy of mixture and asfal'topolymerserobetona, containing in the composition from 10 to 30, are resulted % on mass of the milled asfal'tobetonnoy crow-bar. Possibility of the use is experimentally well-proven in composition the poured asfal'topolymerserobetona milled asfal'tobetonnoy crow-bar reducing the cost of permanent repair of coverages of highways.

**milled asfal'tobetonnyy crow-bar, mineral mixture bytumnopolymerseerone, astringent, closeness of mixture, durability of the repaired area of coverage of highway**

**Братчун Валерій Іванович** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів і автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка одержання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів

нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих і комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Столярова Наталія Олександрівна** — кандидат технічних наук, доцент кафедри будівництва і експлуатації автомобільних доріг Автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: модифіковані литі асфальтбетонні суміші для улаштування і ремонту нежорстких покриттів автомобільних доріг.

**Раус Євген Олегович** — студент факультету "Автомобільні дороги" Автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: використання фрезерованого асфальтбетонного лому як компонента ремонтних сумішей при поточному ремонті покриттів автомобільних доріг.

**Беспалов Виталий Леонидович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Деркач Михайло Васильович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Братчун Валерий Иванович** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика получения технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Столярова Наталья Александровна** — кандидат технических наук, доцент кафедры строительства и эксплуатации автомобильных дорог Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: модифицированные литые асфальтбетонные смеси для устройства и ремонта нежестких покрытий автомобильных дорог

**Раус Евгений Олегович** — студент факультета "Автомобильные дороги" Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: использование фрезерованного асфальтбетонного лома как компонента ремонтных смесей при текущем ремонте покрытий автомобильных дорог.

**Беспалов Виталий Леонидович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Деркач Михаил Васильевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Bratchun Valery Ivanovich** — doctor of Engineering sciences, professor the Head of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coverings on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure concretes modification elaboration of effective technologies of technogenous raw material processing into the components of composition materials.

**Stolyarova Natal'ya Oleksandrivna** — the candidate of Engineering sciences, assistant professor, of "Building and Exploitation of Motor-Car-Roads" Chair of the Automobile Institute of Donetsk National Engineering University. Scientific interests: modified cast asphalt concrete mixture for arrangement and repair of non-rigid highways coverings.

**Raus Evgen Olegovych** — the student of the faculty "Highways" of Donetsk Automobile Road Institute of Donetsk National Engineering University. Scientific interests: using of the milled asphalt scrap as the component of repair mixtures for the current repair of highways coverings.

**Bespalov Vitaly Leonidovych** — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic for producing of compositional, road materials using while building of structural layers of non-rigid road coverings of highways with the high lasting.

**Dercach Michael Vasil'evych** — a candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of effective technologies of technogenous raw materials in to the components of composition materials.

УДК 665.775:665.7.038.2:544.777

**В. А. ЗОЛОТАРЕВ, С. В. КУДРЯВЦЕВА ВАЛЬДЕС**

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

## **ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИМЕРА ТИПА СБС И ПАВ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ**

Рассмотрены возможные процессы в системе битум-полимер-ПАВ. Показана зависимость влияния ПАВ на адгезию битума от содержания полимера типа СБС. Установлено, что эффект положительного влияния ПАВ на адгезию БМП к твердой подложке тем больше, чем ниже содержание полимера, чем хуже масла пластифицируют полимер, чем ниже консистенция битума (чем больше в нем масел) при том же содержании полимера. Предельно допустимым в отношении формирования максимальной прочности адгезионного контакта БМП с твердой подложкой можно считать то его количество, при котором битумные масла полностью расходуются на перевод полимера в предельно набухшее состояние. Роль полимера в БМП с ПАВ в отношении адгезионного контакта возрастает при увеличении его содержания, при большей совместимости полимера с маслами битума, при обеспечении условий максимального набухания полимера в битумных маслах, при обеспечении максимально-прочного контакта полимерных ассоциатов с твердой подложкой, что может быть достигнуто за счет внешнего давления. Соотношение вкладов полимера и ПАВ в обеспечение адгезии БМП к минеральной подложке должно существенно зависеть от того, на основе какого структурного типа битума образуется БМП.

**битум, полимер, поверхностно-активные вещества, адгезия, вяжущее, температура, сцепление битума, адгезия**

**Введение.** Исследования, посвященные модификации битумов в Украине и странах СНГ, носят, за некоторым исключением [1], экспертный характер. Их целью, как правило, является определение стандартных свойств битумов, в которые введены полимеры, и асфальтобетонов на их основе. По существу исследователи и производители ищут ответ на вопрос, как изменяются нормируемые стандартами свойства в результате такой модификации. При этом игнорируется тот факт, что стандартные показатели недостаточно чувствительны к особенностям состава и структуры битумного вяжущего. Практически отсутствуют сведения о реологических, технологических и эксплуатационных свойствах битумов, модифицированных полимерами (БМП), еще менее изучены БМП, в которые вводятся поверхностно-активные вещества (ПАВ), т.е. комплексно модифицированные битумы (КМБ).

**Анализ литературы.** Анализ литературных источников [2] и целенаправленные экспериментальные исследования [3] свидетельствуют о том, что введение небольшого содержания полимера типа СБС понижает на одну марку пенетрацию, повышает температуру размягчения, не изменяет температуру хрупкости, повышает устойчивость исходного битума против старения и практически не влияет на сцепление битума с подложкой. Причины такого поведения битумополимеров и механизм их взаимодействия практически не изучены.

Настоящая работа основывается на известных фактах о том, что свойства БМП принципиально связаны с содержанием в битуме полимера. Отмеченный выше характер изменения свойств присущ БМП, в которых средой является битум, а фазой-полимер [3] (БП), что отвечает, для случая битум-СБС, 2,5-3,5 % полимера. В случае формирования полимербитумной системы (ПБ), когда средой является полимер, а фазой-битум, резко изменяется принципиально важная характеристика БМП — его температура стеклования и, соответственно, температура хрупкости. Естественно, гораздо ощутимее увеличивается вязкость и растет температура размягчения по сравнению с исходным

битумом. В работе [4] показано, что вклад ПАВ также определяется структурным типом БМП: с переходом от БП к ПБ адгезионная способность все в большей мере определяется полимером и при содержании 9-10% СБС роль ПАВ практически сводится на нет, т.е. механизм действия этих модификаторов становится антагонистичным. При меньших содержаниях полимера вклад полимера и ПАВ имеет синергетический характер (рис. 1).

Ниже предпринята попытка объяснить эти особенности формирования адгезии БП и ПБ, содержащих ПАВ.

**Предполагаемые механизмы взаимодействия.** В структурном плане смесь битума, полимера и ПАВ является типичной коллоидной системой, тип которой меняется в зависимости от содержания полимера в битуме. Как показано в [2, 5, 6]. С увеличением содержания полимера может происходить обращение фаз и битумная среда стать фазой, а полимер образовать среду. В зависимости от этого вклад ПАВ в адгезионную активность БМП должен меняться, так как существенно изменяются свойства фазы и среды и условия диффузии молекул ПАВ к подложке.

Процессу адгезионного взаимодействия предшествует формирование пленки БМП на поверхности каменных материалов на стадии смешивания его с каменными материалами. Первым этапом формирования пленки является смачивание БМП каменных материалов. Для всех по консистенции марок БМП, как и для всех марок битума, процесс этот осуществляется при температурах, когда вязкость вяжущего не меньше 0,5 Па·с ( $T_{0,5}$ ) [4]. Это обязательное, хотя и недостаточное, условие вызвано тем, что при такой вязкости вяжущее способно растекаться по поверхности каменных материалов в используемых в настоящее время мешалках и режимах их работы. Таким образом, БМП разного типа при  $T_{0,5}$  имеют одинаковую вязкость, что должно обеспечивать равное сопротивление диффузии молекул ПАВ к поверхности раздела фаз и обеспечивать лучшее смачивание поверхности, чем в случае БМП без ПАВ. Механизм смачивания, как и в случае чистого битума, может обеспечиваться за счет уменьшения поверхностного натяжения БМП на границе раздела фаз: подложка — БМП — воздух.

При этом также может снижаться и поверхностное натяжение между БМП и твердой подложкой. Тем не менее, можно предположить, что некоторая часть поверхности останется непокрытой ПАВ из-за адсорбции на ней набухших макромолекул полимера. Трудно предположить, каково соотношение сил адгезионного взаимодействия на участках контакта ПАВ и молекул полимера. Вероятно, энергетический потенциал ПАВ не может обеспечить вытеснение с поверхности каменного материала закрепившихся на ней звеньев и блоков СБС. Тем не менее, в соответствии с [7-11], может иметь место взаимодействие углеводородного радикала ПАВ с гидрофобными участками полимера и ориентация свободных функциональных групп в направлении поверхности каменных материалов. Этот процесс будет зависеть от соотношения силы межмолекулярного взаимодействия радикал-гидрофобный участок цепи полимера с выталкивающей молекулу ПАВ силой взаимодействия со средой. Фактически это должно определяться липофобно-липофильным показателем ПАВ.

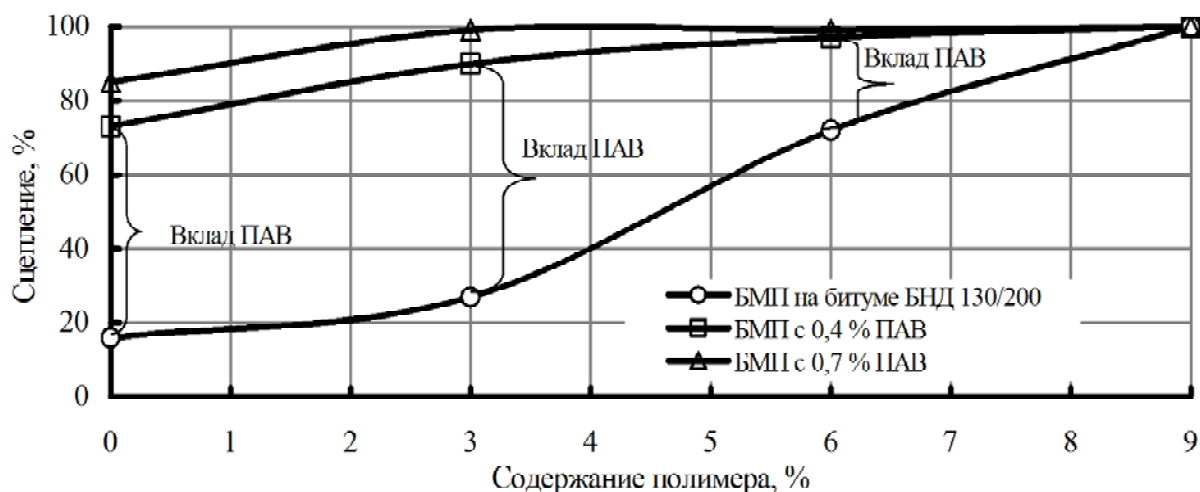
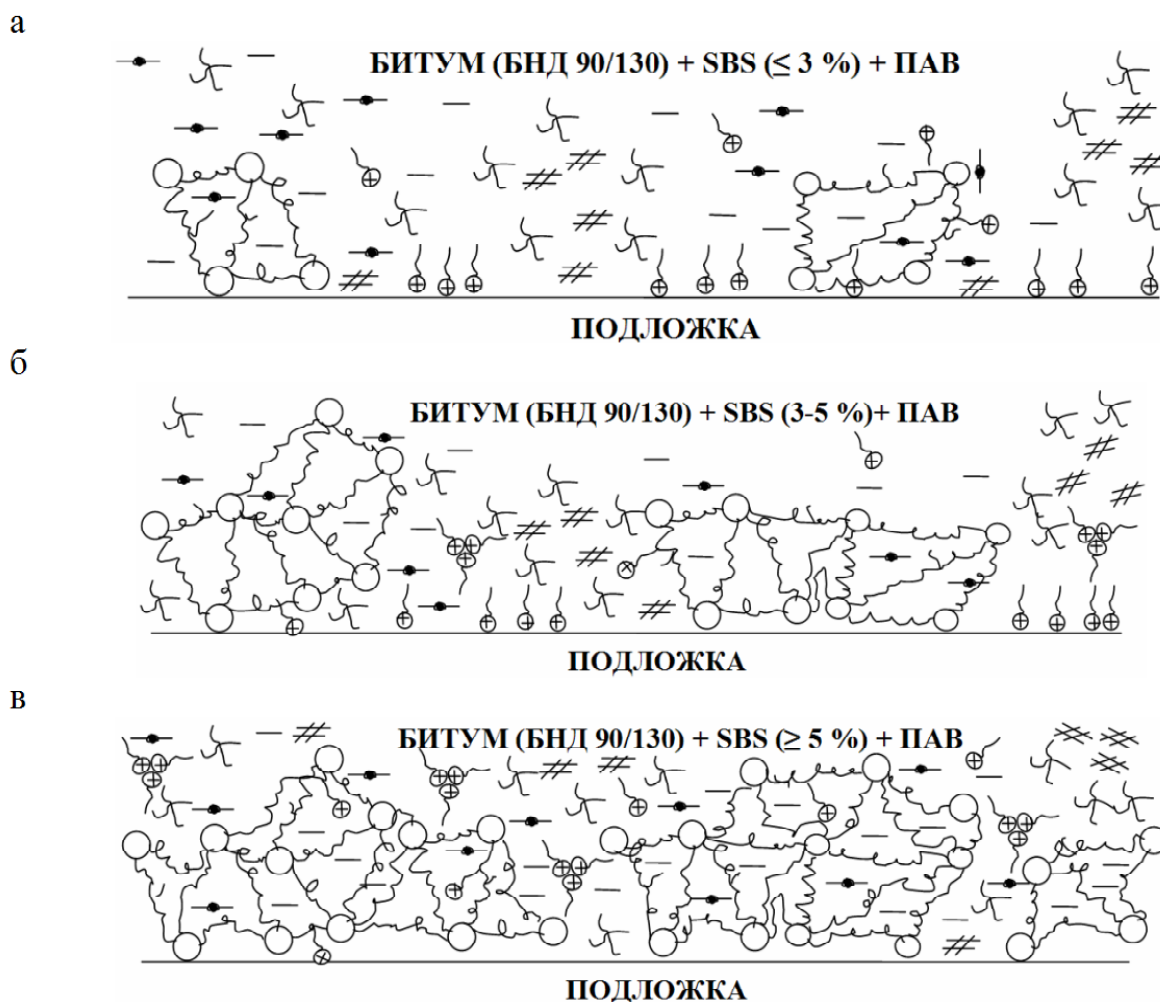


Рисунок 1 — Влияние содержания полимера и ПАВ на сцепление БМП со стеклянной поверхностью.



Для упрощения схемы взаимодействия целесообразно абстрагироваться от технологических факторов и рассмотреть условную модель структуры для каждого из трех типов БМП (рис.2).

Основным фактором влияния полимера на свойства БМП являются степень и условия набухания полимера в битуме. Битум, модифицированный полимером, согласно [2], представляет собой систему, включающую среду и две фазы. Одна фаза представлена полимером с адсорбированной им мальтеновой составляющей битума, в качестве второй выступают асфальтены и составляющие битума, не адсорбированные полимером. Полистирольные блоки в СБС, в сравнении с полибутадиеновыми блоками, плохо совместимы с битумом, в то время как полибутадиеновые блоки при взаимодействии с битумом адсорбируют значительную часть мальтеновой фракции, существенно увеличиваясь в объеме [12]. Мальтеновая составляющая с большим количеством ароматических соединений способствует интенсивному набуханию, диспергированию и растворению полимера [13]. Этому благоприятствуют маловязкие битумы. Асфальтены в битуме, модифицированном полимером, находясь в противостоянии с полимером, стремятся сохранить на периферии своих мицелл углеводороды и смолы, за счет близости их параметров растворимости [2]. Лучшее набухание и растворение полимера в ароматических компонентах битума также связано с близостью значений



**Рисунок 2** - Схема взаимодействия в системах Битум (БНД 130/200) – СБС (Линейный) –

ПАВ – Подложка с различной концентрацией полимера ( $\leq 3\%$ , 3 - 5 %,  $\geq 5\%$ ):

// - асфальтены; — смолы; —●— масла парафинонафтеновые; — масла ароматические;  
⊕ - Катионоактивное ПАВ; B Бутадиен; O – Стирол; SBS - макромолекула СБС.



параметров их совместимости. В то же время сложность процесса растворения полимера в битуме состоит в том, что полибутадиеновые блоки, имея параметр растворимости около 8,3 [14, 15], хорошо растворяются в ароматических углеводородах с параметром растворимости около 8,5-9,0 [14, 15], а полистирольный блок с параметром растворимости около 9,2 [14, 15] хорошо растворяется в растворителях с большими параметрами растворимости. Чисто парафиновые углеводороды, содержащиеся в битуме, затрудняют растворение СБС. Таким образом, в зависимости от углеводородного состава в битуме могут образовываться как мицеллы, ядром которых являются полистирольные домены, так и мицеллы, в ядрах которых сосредоточены бутадиеновые блоки [14].

В аспекте обеспечения адгезии БМП более полезным является растворение полимера в ароматических углеводородах, что может обеспечить образование в БМП мицеллярных систем с эластическими макромолекулами. Антагонизм во взаимодействии между двумя фазами может снижаться при уменьшении в битумах содержания асфальтенов, что отвечает маловязким битумам.

В случае введения ПАВ в БМП с малым содержанием полимера (около 3%) набухшие молекулы полимера занимают около 16% объема битума (рис. 2.а). Они полностью набухают в избыточном объеме масел. За счет адсорбции масел набухающим полимером состав битума изменяется: уменьшается содержание масел (в 1,25-1,35 раза), растет удельное содержание асфальтенов (в 1,12-1,18 раза) и смол (в 1,18-1,22 раза). При этом мальтеновая часть находится в пределах 65%, а содержание свободных масел составляет около 35%.

Молекулы ПАВ занимают свободную поверхность, без сопротивления диффундируя к подложке, выстраиваясь в частокол. В то же время часть поверхности может заполняться отдельными асфальтенами и частично смолами. Около 20% поверхности может устилаться бутадиеновыми цепями СБС. Такая структура поверхностного слоя может обеспечить практически тот же уровень сцепления БМП, который достигается в случае чистого битума с ПАВ. Основной вклад в обеспечение сцепления вносит ПАВ.

С ростом содержания полимера в системе до уровня, при котором образуется переходный тип структуры и уравниваются объемы битумной и полимерной фаз (рис. 2. б) на значительной части поверхности адсорбируются набухшие макромолекулы полимера, уменьшается доступ асфальтенов и затрудняется выход молекул ПАВ на границу раздела фаз.

Вытесняющий эффект полимерных молекул в отношении асфальтенов, представляющих достаточно жесткие структуры в виде пачек с размерами поверхности пачек, образованной несколькими ароматическими кольцами, в пределах  $125 \text{ \AA}^0$  и тремя-пятью слоями, расстояние между которыми близко к  $3-4 \text{ \AA}^0$  [16], может благоприятно сказаться на адгезии БМП, так как асфальтены не могут обеспечить плотный контакт с поверхностью. Кроме того, они не содержат активных функциональных групп, которые могли бы обеспечить конкурентно-способную, по сравнению с ПАВ и полимером, адгезию.

С ростом содержания полимера в среде состав битума изменяется в сторону существенного уменьшения содержания масел (более чем в 1,5-1,6 раза) по сравнению с исходным битумом, возрастает содержание асфальтенов (в 1,3 раза) и смол (в 1,3 раза). Такое изменение состава резко повышает вязкость битумной фазы, что приводит к ухудшению условий диффузии молекул ПАВ к поверхности.

Косвенно это может быть аргументировано, исходя из правила "Вальдена" [17], согласно которому электропроводность водных растворов, содержащих низкомолекулярные электролиты обратно пропорциональна их вязкости. Диффузия ПАВ в направлении субстрата может замедляться также из-за их мицеллообразования, критическая концентрация которого снижается по мере увеличения в системе полимера [11]. Возможна также ассоциация молекул ПАВ и полимеров. При этом даже с увеличением содержания ПАВ его активность не увеличивается. Этому способствует возможность комплексообразования молекул неполярного полимера (полистирола) и ПАВ по механизму неполярный (n-ксилон) растворитель ПАВ [10], а также отсутствие выталкивающей силы среды в отношении ПАВ, проявляющейся в случае, когда средой является вода [7, 11]. Таким образом, создаются условия мицеллообразования ПАВ с функциональными группами ориентированными внутрь мицеллы.

В результате такого изменения состава и свойств битумной среды, адгезионная активность ПАВ уменьшается, и все более возрастает роль полимерных молекул, которые могут взаимодействовать с подложкой непосредственно либо через слой образующихся на периферии полимерных молекул смол.

Дальнейшее увеличение содержания полимера при том же расходе ПАВ приводит к инверсии фаз (рис. 2. в). При некотором содержании полимера масла полностью расходуются и на пластификацию полимера, вместо битума образуется асфальтосмолистый концентрат (АСК) с близким к 37%

предельным, согласно [18], содержанием асфальтенов, распределенных в смолистой среде. Дисперсионной средой становится полимер. Адгезионная активность ПАВ практически вырождается. Молекулы ПАВ или их мицеллы теряют подвижность. Поверхность полностью покрывается полимерными ассоциатами, в которых молекулы полимера могут иметь объем меньший, чем в случае предельного их набухания. Адгезия БМП к подложке определяется адгезией этих ассоциатов.

При критическом соотношении в системе компонентов битума и полимера получение БМП становится технологически невозможным, поскольку из-за дефицита пластификатора полимеры не могут набухать и тем более растворяться. Снижение вязкости системы для перевода асфальтосмолистого концентрата в текучее состояние требует такого повышения температуры, которое может привести к деструкции полимера. Жесткие ассоциаты полимера становятся неспособными равномерно распределяться по минеральной поверхности. Плотный их контакт может быть достигнут только за счет внешнего давления.

**Выводы.** Таким образом, эффект положительного влияния ПАВ на адгезию БМП к твердой подложке тем больше, чем ниже содержание полимера, чем хуже масла пластифицируют полимер, чем ниже консистенция битума (чем больше в нем масел) при том же содержании полимера.

Предельно допустимым в отношении формирования максимальной прочности адгезионного контакта БМП с твердой подложкой можно считать то его количество, при котором битумные масла полностью расходуются на перевод полимера в предельно набухшее состояние.

Роль полимера в БМП с ПАВ в отношении адгезионного контакта возрастает при увеличении его содержания, при большей совместимости полимера с маслами битума, при обеспечении условий максимального набухания полимера в битумных маслах, при обеспечении максимально-прочного контакта полимерных ассоциатов с твердой подложкой, что может быть достигнуто за счет внешнего давления.

Реальное соотношение вкладов полимера и ПАВ в обеспечение адгезии БМП к минеральной подложке, кроме выше изложенного, должно существенно зависеть от того, на основе какого структурного типа битума образуется БМП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Братчун В. И. Модификация дорожного битума реакционноспособным терполимером с использованием катализатора / В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, М.К. Пактер, Е.Э. Самойлова // Современные технологии и материалы в дорожном хозяйстве: Материалы международной научно-технической конференции. — Харьков: ХНАДУ. — 2006. — С. 76-81.
2. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве / Пер. с франц. Под редакцией д.т.н. В.А. Золотарева, д.т.н. В.И. Братчуна. - Х.: Изд-во ХНАДУ, 2003. — 229 с.
3. Золотарев В.А. Свойства битумов, модифицированных полимерами типа СБС // Автошляховик України. — 2006. — С. 25 - 27.
4. Zolotarev V.A. Influence of joint introduction of polymers and adhesive agents on bitumens properties. / Zolotarev V.A., Kudryavtseva S.V., Yefremov S.V. // Eurasphalt and Eurobitume. 4th Congress-E&E 2008. Destination Copenhagen. 21-23 May. — Copenhagen, 2008. — P. 373-378.
5. Золотарев В.А. О трех структурных типах битумов, модифицированных блоксополимерами типа СБС / В.А. Золотарев // Вестник БГТУСМ. — 2005. — № 9. — С. 353-354.
6. Yvonne Becker. Polymer modified asphalt / Yvonne Becker, Maryro P. Méndez, Yajaira Rodríguez // Vision tecnologica. - 2001. - Vol. 9, № 1. — P. 39-50.
7. Корпач А. П. Концентрирование катионных ПАВ полимерными адсорбентами / А.П. Корпач, Н.В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии. — 2003. — № 1. — С. 19-21.
8. Крехова М. Г. Строение адсорбционных слоев мицеллообразующих поверхностно-активных веществ на границе водный раствор — полимер / М. Г. Крехова, Б.Д. Сумм, В.Д. Должикова // Коллоидный журнал. — 1988. — Том L, № 4. — С. 666-671.
9. Должикова В.Д. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор — твердое тело / В. Д. Должикова, Б. Д. Сумм // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. — Химия, 1998. — Т. 39, 6. — С. 408-412.
10. Бакеев К.Н. Полимер-коллоидные комплексы иономеров и поверхностно-активного вещества / К.Н. Бакеев, С.А. Чугунов, Т.А. Ларина, В.Дж. Макнайт, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. — 1994. — Том 36, № 2. — С. 247 - 256.
11. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. ; Пер. с англ. под ред. Б.Д. Сумма. — Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. — 528 с.
12. Кратон Д в битумах для строительства и содержания дорог. Термопластичные каучуки: Техническое руководство TR 6.6 (R). — London: Shell International Chemical Company Limited, 1991 — 11 p.

13. Полякова С. В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве / С.В. Полякова // Наука и техника в дорожной отрасли. — 1999. — № 1. — С. 19-21.
14. Кондратьев А. Н. Структура и свойства диенсодержащих термоэластопластов / А. Н. Кондратьев, М. И. Соколов, Н. В. Вострякова, А.А. Донцов, В.С. Шейн; под ред. В.В. Моисеева // Термоэластопласты. — М.: Химия, 1985. — С. 39-79.
15. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. — М.: Химия, 1978. — 544 с. — (3-е изд., переработанное).
16. Годун Б.А. Рентгено-структурный анализ нефтяных дисперсных систем / Б.А. Годун, А.Н. Бодан. — Химия и технология топлив и масел, 1997.— Вып. 11. — С. 37 - 39.
17. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. — М.: Изд. научно-технической литературы РСФСР, 1960. — 244 с.
18. Колбановская А.С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. — М.: Транспорт, 1973. — 264 с.

**В. О. ЗОЛОТАРЬОВ, С. В. КУДРЯВЦЕВА ВАЛЬДЕС**  
**ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ВМІСТУ ПОЛІМЕРУ ТИПУ СБС ТА ПАВ НА**  
**АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІТУМІВ**

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Розглянуто вирогідні процеси взаємодії в системі бітум-полімер-ПАВ. Показана залежність впливу ПАВ на адгезію бітуму від вмісту полімеру типу СБС. Встановлено, що ефект позитивного впливу ПАВ на адгезію БМП до твердої підкладки тим більше, чим нижчий вміст полімеру, чим гірше масла пластифікують полімер, чим нижче консистенція бітуму (чим більше в ньому масел) при тому ж вмісті полімеру. Гранично допустимим відносно формування максимальної міцності адгезійного контакту БМП з твердою підкладкою можна рахувати ту його кількість, при якій бітумні масла повністю витрачаються на перехід полімеру в гранично набряклий стан. Роль полімеру в БМП з ПАВ відносно адгезійного контакту зростає при збільшенні його вмісту, при більшій сумісності полімеру з маслами бітуму, при забезпеченні умов максимального набухання полімеру в бітумних маслах, при забезпеченні максимально-міцного контакту полімерних асоціатів з твердою підкладкою, що може бути досягнуто за рахунок зовнішнього тиску. Співвідношення внесків полімера і ПАВ в забезпечення адгезії БМП до мінеральної підкладки, повинно істотно залежати від того, на основі якого структурного типу бітуму утворюється БМП.

**бітум, полімер, поверхнево-активні речовини, адгезія, в'язуче, температура, зчеплення бітуму, адгезія**

**V. O. ZOLOTARYOV, S. V. KUDRIAVTSEVA VALDES**  
**FEATURES OF INFLUENCE OF POLYMER COMPOSITION OF TYPE SBS AND**  
**PAV ON ADHESIVE PROPERTIES OF BITUMENS**

Kharkov National Automobile Road University

Possible processes in the system of bitumen-polymer-PAV have been considered. Dependence on PAV influence on bitumen because of polymer of type SBS composition is shown. It is established that the effect of the positive influencing SAM on adhesive of the (BMP) to the yard more lining the less of polymer composition the worse oils plastisize polymer the less consistency of bitumen the oil in it at the some composition of polymer. Maximum tolerated in forming of maximal durability adhesive contact of the BMP with hard lining it can be considered possible its amount when bituminous oils are fully expended on transferring of polymer in to the maximum dropsically state. The role of polymer in the bitumen BMP with SAM as for the adhesive contact increases will enhancing its composition, while greater compatibility of polymer with oils of bitumen, while providing conditions or the maximum dropsied of polymer in the bituminous oils when providing of maximum hard contact of polymeric associates hard lining, that can be achieved at the expense of external pressure. Correlation of introductions of polymer and Superficially Active Matters of PEAHENS in to providing of adhesion of BMP to the mineral lining must substantially depend on the basis of what structural type of bitumen BMP is formed.

**bitumen, polymer, surface-active substances, adhesion, astringent, temperature, triping of bitumen, adhesiveness**

**Золотарьов Віктор Олександрович** — д.т.н., професор, завідувач кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: склад, структура, властивості, технологія, реологія та довговічність бітумних в'язучих і бетонів на їх основі.

**Кудрявцева Вальдес Світлана Вікторівна** — мол. наук. співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: адгезійні властивості бітумів, модифікованих полімером та ПАВ.

**Золотарев Виктор Александрович** — д.т.н., профессор заведующий кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: состав, структура, свойства, технология, реология и долговечность битумных вяжущих и бетонов на их основе.

**Кудрявцева Вальдес Светлана Викторовна** — мл. науч. сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: адгезионные свойства битумов, модифицированных полимером и ПАВ.

**Zolotaryov Victor Olexandrovych** — doctor of Engineering sciences professor the head of the "Technologies of Road Building Materials" Chair of Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: composition, structure, properties, technology, rheology and lasting bitumen astringents and concretes on their basis.

**Kudriavtseva Valdes Svetlana Vyktorovna** — the junior research fellow of the "Technologies of Road Building Materials" Chair of Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: adhesive properties of the bitumens modified polymer and PAB.

УДК 665.7.035.7

**А. В. ГАЛКИН<sup>а</sup>, Д. В. ЗОЛОТАРЁВ<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, <sup>б</sup>завод кровельных материалов "Акваизол"

## **ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ СБС, МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МИКРОСКОПИИ**

В статье рассмотрены некоторые принципы люминесцентной микроскопии битумов, модифицированных полимерами типа стирол-бутадиен-стирол. Приведены три схемы подготовки препаратов и проведения микроскопических исследований. Показано влияние технологии приготовления образца модифицированного битума на его микроструктуру. Установлено влияние технологии производства битумнополимерных вяжущих на структуру композиции, а именно: препараты с 5% СБС, приготовленные без перемешивания и прогрева, характеризуются тонкой дисперсией и неоднородностью распределения фаз битума, и термоэластопласта; перемешивание с подогревом битумнополимерного вяжущего приводит к равномерному распределению надмолекулярных образований стирол-бутадиен-стирола и битума в единице объема модифицированного органического вяжущего. Изучено влияние геометрических размеров отливаемого образца из битумнополимерного вяжущего и скорости охлаждения его на степень дисперсности н адмолекулярных образований СБС и битума в модифицированном органическом вяжущем.

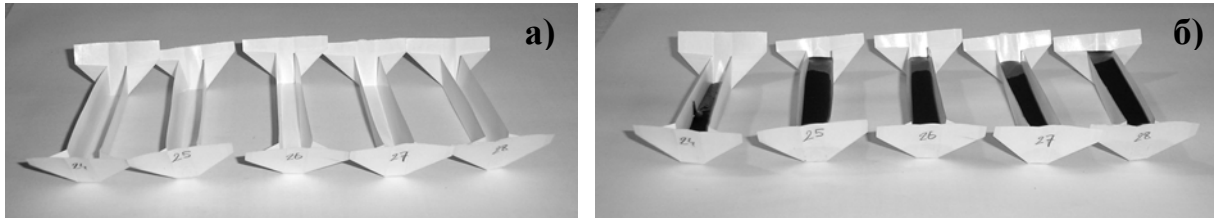
**люминесценция, стирол-бутадиен-стирол, модифицированный битум, фаза, мальтены, микроструктура**

Метод люминесцентной микроскопии, стандартизированный в СЕН ЕС [1], состоит в изучении структуры битумов, модифицированных полимерами (БМП). Он позволяет на микроуровне оценить структурные особенности БМП, обуславливающие специфический комплекс механических и технологических характеристик модифицированного полимером вяжущего.

Визуальное наблюдение дисперсии фаз в образце БМП становится возможным при облучении препарата образца ультрафиолетовым светом (200-380 нм) или сине-фиолетовой частью спектра видимого света (380-480 нм). Свет с этими параметрами вызывает эффект люминесценции — возбуждения свечения мальтеновых фракций битума. В образце БМП полимер формирует отдельную фазу, насыщенную маслами, которые при облучении излучают свет определенной длины волны, и могут выступать в роли маркера, выявляющего присутствие полимера [3].

Для исследования был использован люминесцентный микроскоп МЛД-1. Освещение объектов — сверху через опак-иллюминатор и объектив по методу светлого поля. Источник света в микроскопе — ртутно-кварцевая лампа ДРШ-250-3, дающая интенсивное излучение в ближней ультрафиолетовой и сине-фиолетовой областях спектра [2]. Использованный диапазон облучения образца — 400-440 нм.

Для выбора оптимального метода подготовки препаратов образцов были применены три схемы. Первая — максимально отвечала описанной в ргЕН 13632 [1]. Из ёмкости с образцом отбирали небольшое количество вяжущего и перемешивали в алюминиевой ёмкости над электрической печкой. После размешивания до однородного состояния образец заливали в заранее подготовленную форму (рис. 1) и помещали в морозильную камеру, в которой поддерживалась температура -25° С. После охлаждения до хрупкого состояния отлитую балочку извлекали из формы и ломали на несколько частей или разбивали. Выбирали несколько осколков с ровной поверхностью скола, которые слегка прижимали этой поверхностью к покровному стеклу, после чего стекло переворачивали и устанавливали в приборный столик микроскопа. Таким образом, в поле микроскопа исследовали флуоресценцию скола, прижатого к поверхности покровного стекла.



**Рисунок 1** — Формы для образцов: а — пустые; б — заполненные.

Согласно второй схеме из образца разогретым ножом вырезали конус, который без разогрева и перемешивания охлаждали до температуры  $-25^{\circ}\text{C}$ , а затем разбивали на куски. Дальнейшие операции выполняли по первой схеме. При отборе сколов отбраковывались те из них, которые находились близко к границе образца, где структура вяжущего могла быть изменена.

Третья схема предусматривала исследование поверхности охлажденной до комнатной температуры капли, предварительно разогретой и перемешанной в соответствии с первой схемой образца.

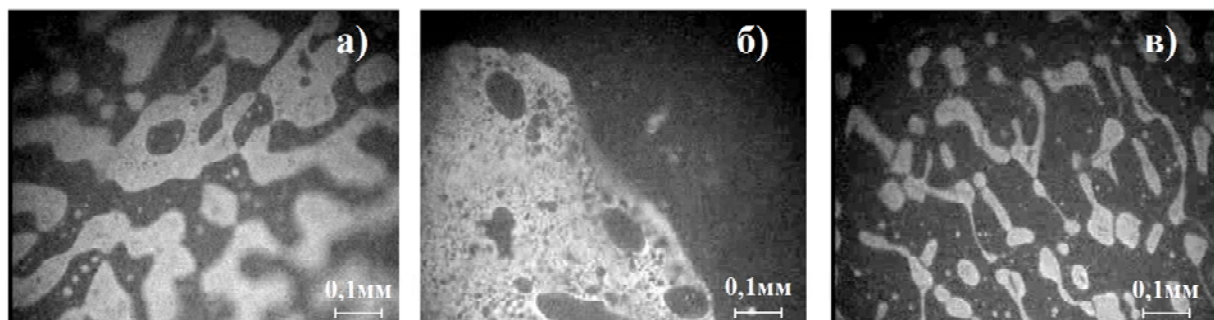
Наиболее характерные снимки препарата образца БМП, состоящего из БНД 60/90 и 6% СБС 1101, подготовленного по трём схемам, представлены на рис. 2.

Повторный нагрев и перемешивание образца существенно сказывается на характере распределения полимерной фазы в битумной матрице, что можно увидеть при сравнении препаратов (а) и (б) рис. 3. Препарат, приготовленный без перемешивания и прогрева, характеризуется более тонкой дисперсией (сохраняется дисперсия, достигнутая при смешении с полимером в мешалке), но при этом фиксируется заметная неоднородность распределения фаз. Влияние нагрева и перемешивания подтверждается структурой поверхности капли прогретого и перемешанного образца (в). В то же время на поверхности капли полимерной фазы заметно меньше, чем в объёме образца, что может привести к неверной оценке степени модификации образца и непрерывности фаз. Оценка препарата (в) может сформировать неверное заключение о том, что непрерывной фазой является битум, в то время как анализ характера распределения фаз в объёме (а) свидетельствует, что система битум-полимер находится в области инверсии фаз.

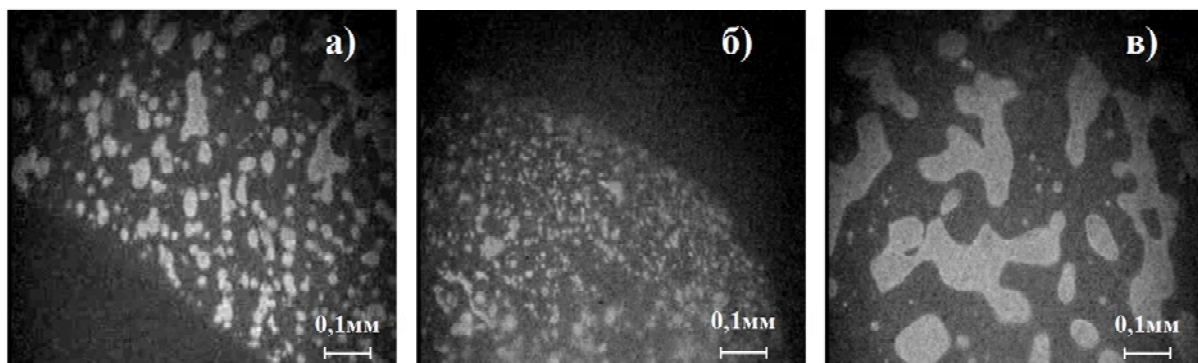
Таким образом, оптимальной из рассмотренных является схема, при которой для дальнейших исследований используется балочка, отлитая из повторно прогретого и перемешанного образца.

Приоритетным фактором структурообразования является скорость охлаждения образца. На рис. 3 представлен образец битума, модифицированного 5% радиального СБС — участки скола, граничившие с воздухом (а, б), и участок скола, расположенный ближе к середине образца (в). Дисперсия, по мере приближения к центральной части образца, становится более грубой, так как быстрое остывание образца у поверхности не позволяет частицам фаз агрегироваться в более крупные образования. В то же время в центральной части образца скорость охлаждения невелика, и на сколе видна более грубая дисперсия полимерной фазы.

Это свидетельствует о необходимости приготавливать образцы в идентичных условиях, и отбирать сколы из центральной части образца, предупреждая таким образом влияние неравномерной интенсивности охлаждения в объёме образца на степень дисперсности фаз БМП.



**Рисунок 2** — Препараты образца БМП, подготовленные по трём схемам: а) скол образца после прогрева и перемешивания; б) скол образца без прогрева и перемешивания; в) поверхность капли образца после прогрева и перемешивания.



**Рисунок 3** — Участки препарата образца битума, модифицированного 5% радиального СБС: а, б — сколы, граничащие с воздухом; в — центральная часть образца.

Исходя из полученных при апробации методики результатов, оптимальной схемой подготовки образца является схема, предусматривающая отливку балочки БМП непосредственно после модификации битума полимером. Если нет возможности залить форму сразу после модификации БМП, оптимальным является отлив балочки после разогрева и перемешивания БМП. При этом нельзя проводить сравнительный анализ характеристик образцов БМП, среди которых присутствуют объекты, полученные по разным схемам — сразу после смешения и после повторного нагрева и перемешивания. Также исключительно важны условия приготовления образцов — они должны быть приготовлены в одном режиме: равной температуре разогрева БМП, скорости и длительности повторного перемешивания, температуре окружающего воздуха при охлаждении балочек. Одинаковыми должны быть и геометрические параметры балочек — изменение размеров поперечного сечения также влияет на скорость охлаждения образца.

При соблюдении всех указанных условий рассмотренный метод позволяет получить информацию о микроструктуре БМП, которая является ключом к пониманию особенностей вяжущего этого типа, и обязательна при контроле качества БМП в странах ЕС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. prEN 13632 Bitumen and bituminous binders - Visualisation of polymer dispersion in polymer modified bitumen — 2003. — 10 с.
2. Микроскоп люминесцентный дорожный МЛД-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — 18с.
3. Флоровская В.Н., Овчинникова Л.И. Люминесцентная микроскопия битуминозных веществ / В.Н.Флоровская, Л.И.Овчинникова. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1970. — 80с.
4. EN 12607-1 Bitumes et liants bitumineux. — Determination de la resistance au durcissement sous l'effet de la chaleur et de l'air- Partie 1: Methode RTFOT.
5. EN 13399. Bitumes et liants bitumineux. — Determination de la stabilite au stockage des bitumes modifies.

А. В. ГАЛКІН<sup>а</sup>, Д. В. ЗОЛОТАРЬОВ<sup>б</sup>

#### ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРОМ СБС, МЕТОДОМ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ МІКРОСКОПІЇ

<sup>а</sup>Харківський національний автомобільно-дорожній університет, <sup>б</sup>завод покрівельних матеріалів "Акваізол"

У статті розглянуто деякі принципи люмінесцентної мікроскопії бітумів, що модифіковані полімерами типу стирол-бутадієн-стирол. Наведено три схеми підготовки препаратів до мікроскопічних досліджень. Показано вплив технології приготування зразка модифікованого бітуму на його микроструктуру. Встановлено вплив технології виробництва бітумополімерних в'язучих на структуру композиції, а саме: препарати з 5% СБС, що приготовлені без перемішування і прогріву характеризуються тонкою дисперсією і неоднорідністю розподілення фаз бітуму та термоеластопласту; перемішування з підігрівом бітумополімерного в'язучого приводить до рівномірного розподілення надмолекулярних утворень стирол-бутадієн-стиролу і бітуму в одиниці об'єму модифікованого органічного в'язучого. Вивчено вплив геометричних розмірів відливаемого зразка з бітумополімерного в'язучого і швидкості охолодження його на ступінь дисперсності надмолекулярних утворень СБС і бітуму у модифікованому органічному в'язучому.

**люмінесценція, стирол-бутадієн-стирол, модифікований бітум, фаза, мальгени, микроструктура**

A. V. GALKIN<sup>a</sup>, D. V. ZOLOTAREV<sup>b</sup>

FEATURES OF BITUMENS RESEARCH MODIFIED BY THE POLYMER OF SBS,  
METHOD OF LUMINESCENT MICROSCOPY

<sup>a</sup>Kharkov National Automobile Road University, <sup>b</sup>Chief process engineer of Open joint-stock company "Edelveis"

In the article some principles of luminescent microscopy of the bitumens modified by polymers of styrene-butadiene-styrene type are considered. Three schemes of preparations preparing and realization of microscopic researches have been given. The influence of technology of the sample preparing of the modified bitumen on its microstructure has been shown. There was established influence of production technology bitumen and polymeric astringent on the structure of composition, namely: preparations with 5% SBS, prepared without mixing and heating are characterized by thin dispersion and heterogeneity of bitumen phases distributing and thermoelastic plastic interfusion with heating the bitumen polymeric astringent leads to the regular distributing of overmolecular formation of styrolene and bitumen in the unit of volume of modified astringent. The influence of geometrical sizes of the cast sample of bitumen polymeric astringent and speed of its cooling on the degree of dispersion of over molecular formations of SBS and bitumen in modified organic astringent. **luminescence, styrolene over is butadiene-styrolene, modified bitumen, phase, maltness microstructure**

**Галкін Андрій Володимирович** — мол. наук. співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: фізико-механічні і технологічні характеристики в'язучих, модифікованих полімерами.

**Золотарьов Дмитро Вікторович** — головний технолог ВАТ "Едельвейс". Наукові інтереси: бітумні мастики, покрівельні та гідроізоляційні матеріали.

**Галкин Андрей Владимирович** — мл. науч. сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: физико-механические и технологические характеристики вяжущих, модифицированных полимерами.

**Золотарёв Дмитрий Викторович** — главный технолог ООО "Эдельвейс". Научные интересы: битумные мастики, кровельные и гидроизоляционные материалы.

**Galkin Andrey Volodymyrovych** — the junior research fellow of the "Technologies of Road Building Materials" Chair of Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: physicommechanical and technological characteristic of astringents modified by polymers

**Zolotarev Dmytro Victorovich** — Chief technologist of Open joint-stock company "Edelveis". Scientific interests: bitumen mastics roofi and waterproof materials.



УДК 625.852

**А. М. ОНИЩЕНКО, В. В. МОЗГОВИЙ, О. О. ЖУКОВ, В. Ф. НЕВІНГЛОВСЬКИЙ, О. М. КУЦМАН,  
О. О. БІЛАН, К. В. ЖДАНЮК, А. Л. ЮНАК**

Національний транспортний університет, м. Київ

## **МЕТОДИКА ОЦІНКИ ЗЧЕПЛЕННЯ МІЖ АСФАЛЬТОБЕТОННИМИ ШАРАМИ ПРИ ЗСУВІ**

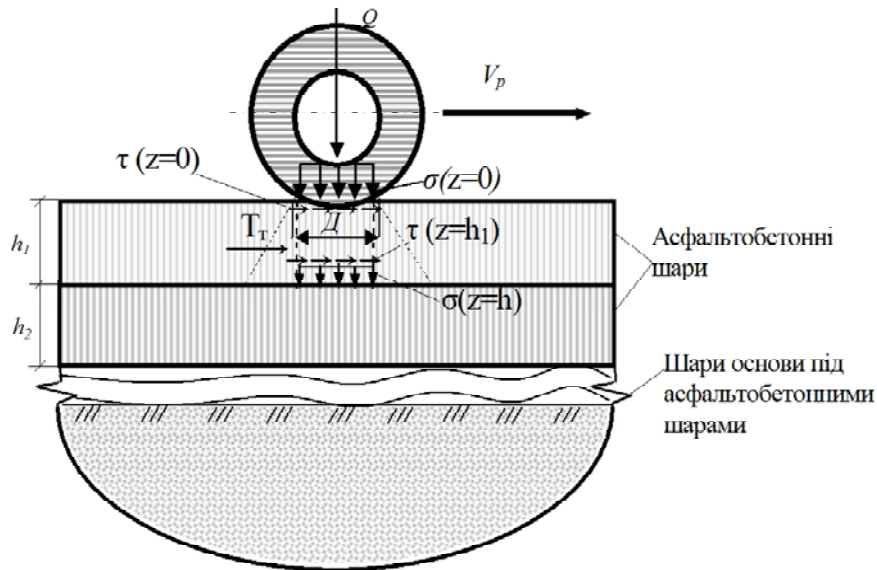
В статті наведено методику по визначенню оцінки зчеплення між асфальтобетонними шарами для перевірки якості влаштування асфальтобетонних шарів. Наведено схему зусиль від колеса транспортного засобу при його гальмуванні, а також схему випробувань кернів на зчеплення між шарами. Наведено прилад НТУ-ЗЧ-1 для визначення граничного дотичного напруження між асфальтобетонними шарами при випробуванні зразка-керна. Описано методику визначення при різних значеннях нормального напруження при різних швидкостях режимів навантаження від 3 мм/хв. до 100 мм/хв., що імітують нормальний режим навантаження та дію екстремального гальмування транспортних засобів відповідно. Як приклад, застосування цієї методики показано використання її для встановлення необхідної витрати та раціонального виду підґрунтовки між асфальтобетонними шарами (бітумної емульсії, та ін.).

**асфальтобетон, зчеплення, зсувостійкість, метод випробування, секторний прес, міцність на зчеплення між асфальтобетонними шарами**

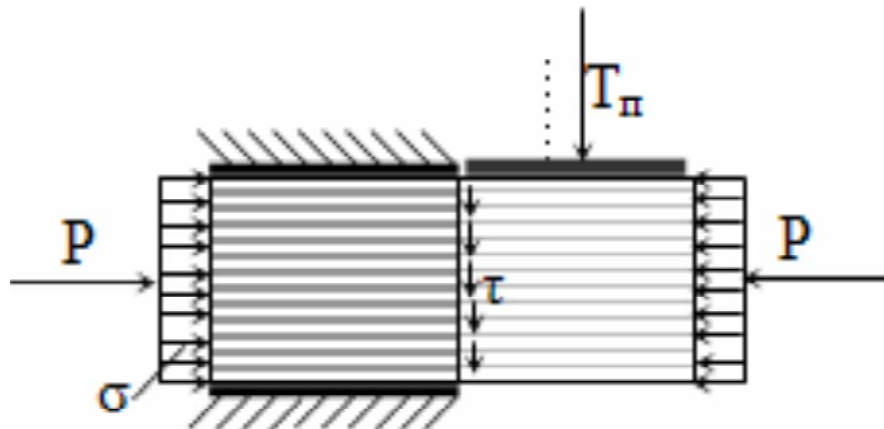
**Актуальність питання.** Зсувостійкість асфальтобетону є одним з найважливіших показників якості асфальтобетонного покриття. Висока зсувостійкість асфальтобетону попереджає утворення на дорожньому покритті пластичних деформацій у вигляді хвиль, колій, напливів і в такий спосіб забезпечує рівність дорожнього покриття. У країнах Західної й Центральної Європи попередження пластичного деформування асфальтобетонних покриттів розглядається як важливе завдання, над рішенням якого постійно працюють вчені й виробничники. В Україні пластичні деформації є розповсюдженим різновидом руйнування асфальтобетонних покриттів [1-4].

В останні роки проблема зчеплення асфальтобетонних шарів автомобільних доріг виходить на передній план серед всіх інших дефектів покриття. Недостатнє зчеплення асфальтобетонних шарів призводить до зсувів, напливів, колієутворення, сітки тріщин. Даний вид дефекту знижує рівень безпеки руху на автомобільних дорогах та штучних спорудах, а також наносить значного збитку економіці країни. Це відбувається у зв'язку зі збільшенням вартості автомобільних перевезень через низький рівень споживчих характеристик, а також необхідністю більш частішої заміни асфальтобетонного покриття автомобільних доріг та штучних споруд [5-6]. Така проблема призводить до зниження ефективності використання фінансових ресурсів, що надходять в дорожню галузь, оскільки з'являється необхідність проводити ремонт покриття автомобільних доріг та штучних споруд частіше, ніж передбачено нормативними документами.

**Метою роботи** є розробка методики оцінки зчеплення між асфальтобетонними шарами. Метод полягає у визначенні міцності зчеплення асфальтобетонних шарів при дії горизонтальних і вертикальних зусиль, що моделюють дію зовнішнього навантаження на асфальтобетонні шари при гальмуванні транспортних засобів згідно зі схемою рис. 1. Зразок випробовують за допомогою приладу, що встановлюється на плиту випробувального пресу і дозволяє створювати напруження  $\sigma$  та за допомогою пресу створювати між асфальтобетонними шарами напруження  $\tau$  за схемою, що наведена на рис. 2.



**Рисунок 1** — Схема дії зусиль від колеса транспортного засобу при його гальмуванні:  $Q$  — вертикальне зусилля, що створює транспортний засіб;  $T_t$  — дотичне зусилля на контакті шарів від дії транспортних засобів.



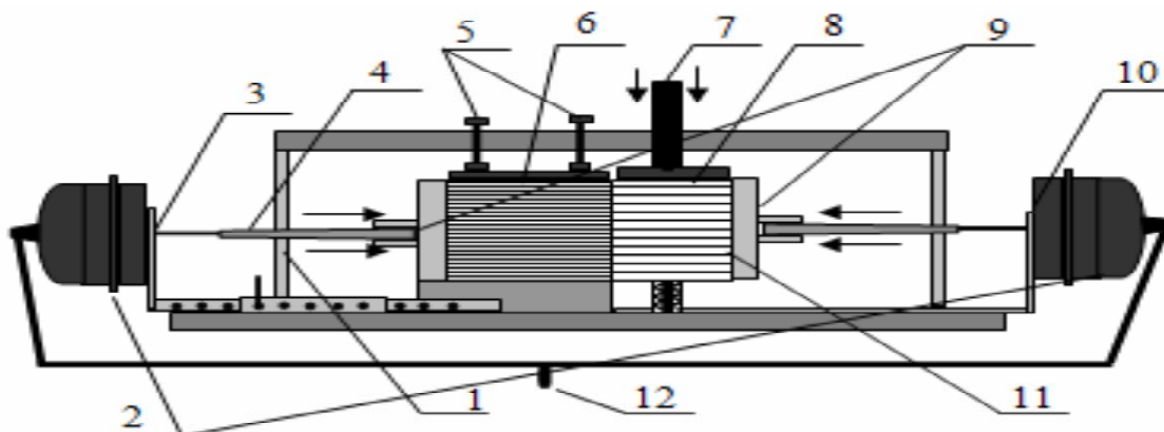
**Рисунок 2** — Схема випробувань зразків кернів на зчеплення між шарами:  $P$  — нормальне зусилля, що діє перпендикулярно до торця зразка, імітуючи вертикальне зусилля від транспорту;  $\sigma$  — нормальне напруження рівномірно розподіленого по поверхні торців зразка, що імітує контактний тиск від транспортного колеса;  $T_{II}$  — дотичне зусилля, що створює випробувальний прес на контакті шарів зразка, імітуючи горизонтальне зусилля від транспорту  $T_t$  (рис. 1);  $\tau$  — дотичне напруження між асфальтобетонними шарами, що витримує зразок-керн до порушення зчеплення між ними.

Граничне дотичне напруження  $\tau$  між асфальтобетонними шарами зразка-керн визначається за допомогою приладу НТУ-ЗЧ-1 (рис. 3) при заданих режимах навантаження (табл. 1).

Проведення випробування здійснюється в наступній послідовності: вимірюють діаметр зразка; зразки нагрівають до температури випробування  $(+50 \pm 2)^\circ \text{C}$ , витримуючи їх у термошафі не менше 4-х годин; нагрітий зразок розміщують в приладі НТУ-ЗЧ-1, який встановлено на плиту випробувального пресу, закріплюючи фіксатором 6 за допомогою гвинтів 5; на зразок створюють горизонтальне навантаження з двох торців через пластини 9 за допомогою системи 10, яке відповідає заданому рівню напружень (таблиця 1); при заданій швидкості переміщення плити пресу (таблиця 1) навантажують зразок та визначають руйнівне вертикальне навантаження ТП, яке відповідає відліку на шкалі пресу у момент порушення зчеплення між асфальтобетонними шарами зразка-керн.

#### Обробка результатів:

Граничні дотичні напруження  $\tau$  розраховуються за формулою 1.



**Рисунок 3** — Схема приладу НТУ-ЗЧ-1 для визначення граничного дотичного напруження  $\tau$  між асфальтобетонними шарами при випробуванні зразка-керна: 1 — рама приладу; 2 — пневмокамери; 3 — рухомий кронштейн; 4 — наконечник; 5 — затискаючі гвинти; 6 — фіксатор; 7 — пуансон (механізм навантаження); 8 — накладна пластина; 9 — затискаючі пластини; 10 — пневматична система навантаження; 11 — зразок; 12 — манометр пневматичної системи навантаження.

**Таблиця 1** — Режими навантаження та необхідна кількість зразків для випробувань

№ п/п	Параметри режиму випробувань			Кількість зразків для випробувань, шт.
	Навантаження		Швидкість ходу плити пресу, мм/хв	
	σ, МПа	Тиск в манометрі системи навантаження, МПа		
1	0,3	0,23	3	3
2	0,3	0,23	100	3
3	0,7	0,54	3	3
4	0,7	0,54	100	3

$$\tau = \frac{T_{\Pi}}{S} \times 10^6, \text{ МПа} \quad (1)$$

де  $S$  — площа зразка,  $\text{м}^2$ ;  $T_{\Pi}$  — дотичне зусилля, що створює випробувальний прес на контакті шарів зразка, імітуючи горизонтальне зусилля від транспорту  $T_T$  (рис. 1).

Обчислюють параметри  $f$  (безрозмірна величина) і  $c$  (в МПа) за формулами для кожної швидкості випробувань (3 мм/хв та 100 мм/хв, відповідно):

$$f = \frac{\tau_3 - \tau_{100}}{\sigma_3 - \sigma_{100}}; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} c' &= \tau_3 - \sigma_3 \times f; & c'' &= \tau_{100} - \sigma_{100} \times f; \\ c &= \frac{c' + c''}{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Обчислюють значення розрахункового допустимого граничного дотичного напруження  $[\tau]$  між асфальтобетонними шарами для кожного розрахункового автомобіля групи  $A_1$ ,  $A_2$  і Б за ВБН В-2.3-218-186 та таблицею 2 цих Норм за формулою:

$$[\tau] = \sigma \times f + c, \quad (4)$$

де  $\sigma$  — нормальне напруження, МПа;  $f$  — коефіцієнт тертя;  $c$  — питоме зчеплення.

Оцінку зчеплення між шарами асфальтобетону виконують, перевіряючи умову:

$$[\tau] \geq 1,3 \times \tau_{\max}, \quad (5)$$

де  $\tau_{\max}$  — горизонтальне дотичне напруження, що діє від навантаження на границі асфальтобетонних шарів (приймається на основі нормативних табличних даних (табл. 2) або на основі розрахунків, обґрунтованих і затверджених в установленому порядку Замовником індивідуально для кожного конкретного об'єкту);  $[\tau]$  — розрахункове допустиме граничне дотичне напруження (розраховується на основі отриманих результатів експериментального визначення параметрів зчеплення між асфальтобетонними шарами за виразом (4)).

Під час випробування при різних значеннях  $\sigma$  визначають граничне дотичне напруження  $\tau$ . Врахування особливостей прояву реологічних властивостей реалізується за рахунок випробування при різних режимах навантаження. Воно проводиться при швидкому режимі навантаження (швидкість переміщення траверси пресу становить 100 мм/хв) та повільному (швидкість переміщення траверси пресу становить 3 мм/хв). При швидкому режимі навантаження імітує дію екстремального гальмування транспортних засобів, а повільний режим навантаження імітує нормальний режим гальмування. На основі результатів випробувань при визначенні граничних дотичних напружень  $\tau$  обчислюють параметри  $f$  і  $c$  для відповідних режимів навантаження, що дозволяє вираховувати значення розрахунково гранично допустимого напруження  $[\tau]$  між асфальтобетонними шарами для розрахункових груп автомобілів А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub> і Б (ВБН В-2.3-218-186).

Оцінку зчеплення між шарами асфальтобетону виконують, перевіряючи умову міцності.

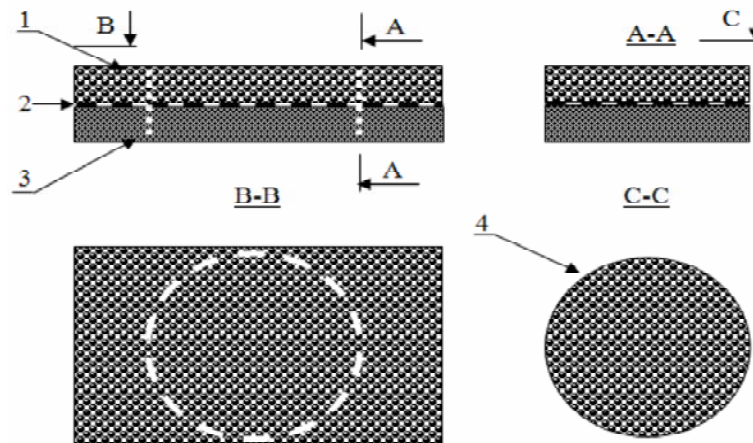
Випробування проводять за найбільш несприятливої для зчеплення між асфальтобетонними шарами температури  $(+50 \pm 2)^\circ \text{C}$  (на вимогу Замовника при відповідному обґрунтуванні додатково можуть проводитись випробування і при інших температурах).

Лабораторні результати перевірки методики на зчеплення між асфальтобетонними шарами. Відбирали зразки у вигляді кернів діаметром мм з асфальтобетонних шарів існуючої конструкції дорожнього одягу стелю ДНТЦ "Дор'якість", результати наведені в таблиці 3. Також в лабораторних умовах на секторному пресі згідно СОУ 45.02-00018112-020 [7] виготовляли зразки — плити згідно схеми (рис. 4) при різних витратах підґрунтовки (бітумна емульсія 0,3; 0,6; 0,7; 1,2 л/м<sup>2</sup>), результати наведені на рис. 5.

**Таким чином**, дана методика необхідна для встановлення оптимальних витрат та раціонального виду підґрунтовки між асфальтобетонними шарами (бітумної емульсії, емульсії, модифікованої полімерами, бітумів в'язких чи рідких, бітумів, модифікованих полімерами та ін.), що забезпечить підвищену зсувостійкість на контакті асфальтобетонних шарів. Оптимальні межі кількості підґрунтовки (бітумної емульсії) для склеювання асфальтобетонних шарів "ЛПАБ" складає 0,2-0,5 л/м<sup>2</sup>, а для ЩМПА — 0,5-0,9 л/м<sup>2</sup>, ДПАБ - 0,8-1,1 л/м<sup>2</sup>, для типу Б 0,4-0,7 л/м<sup>2</sup>. Умова зчеплення на контакті шарів зразків-кернів згідно таблиці 3 та рис. 5 задовольняє умову міцності для всіх груп

**Таблиця 2** — Нормативні табличні дані навантаження та максимального дотичного напруження

Група розрахункового навантаження	Розрахунковий параметр навантаження	Максимальне дотичне напруження $\tau_{\max}$ , МПа	
	$\sigma$ , МПа	При екстремальному гальмуванні	При повільному гальмуванні
А <sub>1</sub>	0,80	0,56	0,45
А <sub>2</sub>	0,60	0,42	0,32
Б	0,50	0,35	0,25



**Рисунок 4** — Схема відбору кернів із плити зразка, ущільненого на секторному пресі: 1 — досліджуваний асфальтобетонний шар (різних типів: ЛПАБ — литий полімерасфальтобетон; ЩМПАБ — щебенево-мастиковий полімерасфальтобетон; ДПАБ — дренуючий полімерасфальтобетон; тип Б ) товщиною 3 см; 2 — підґрунтовка (бітумна емульсія); 3 — основа (асфальтобетон тип-Б) товщиною 4 см; 4 — кернів діаметром 150<sup>0</sup><sub>3</sub> мм з асфальтобетонного композиту (відбирається за допомогою керновідбірника).

**Таблиця 3** — Визначення дотичного напруження

Ділянка	Параметри режиму випробувань, Р, σ, МПа	Швидкість ходу плити пресу, мм/хв	Середні дотичні зусилля Тп, кге	Коефіц. Варіації	Площа зразка, S, см <sup>2</sup>	Дотичне напруження, τ, МПа	Коефіцієнт тертя, f	Питоме зчеплення, с, МПа	Розрахункове допустиме граничне дотичне напруження, [τ], МПа	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
II*	0,3	3	640	13,43	165	0,39	0,34	0,45	0,55	
			740			0,45				
			890			0,54				
			890			0,54				
	0,3	100	920	6,75		0,56				
			980			0,59				
			1050			0,64				
			1100			0,67				
	0,7	3	1320	4,04		0,80	0,33	0,63	0,86	
			1290			0,78				
			1250			0,76				
			1395			0,85				
	0,7	100	1330	9,74		0,81				
			1720			1,04				
			1620			0,98				
			1460			0,88				

\* - місце відбору кернів на стенді ДНТЦ «Дор'якість»[8]

\* - місце відбору кернів на стенді ДНТЦ «Дор'якість»[8]

розрахункового навантаження згідно табл. 2. Дана методика свідчить про необхідність використання такого приладу НТУ-ЗЧ-1 для широкого застосування, що дасть можливість визначитись з необхідною витратою підґрунтовки на м<sup>2</sup> дороги для склеювання асфальтобетонних шарів автомобільних доріг та штучних споруд різних об'єктів України, що приведе до підвищення зсувостійкості на контакти асфальтобетонних шарів.

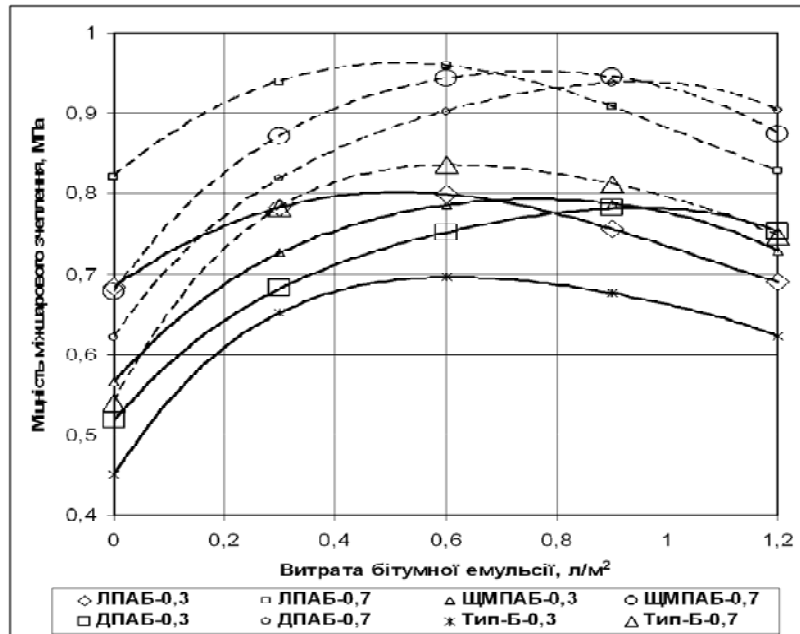


Рисунок 5 — Залежність міцності міжшарового зчеплення від концентрації бітумної емульсії.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Золотарев В.А. О взаимосвязи свойств битумополимерных вяжущих и сдвигоустойчивости асфальтобетона / В.А.Золотарев, С.А.Чугуенко, А.В.Галкин // Автошляховик України. — 2004. — №3. — С. 25-30.
2. Золотарев В.А., Сравнение показателей сдвигоустойчивости при кручении и колееобразовании / В.А.Золотарев, Д. Сибильский, С.А. Чугуенко // Вестник ХНАДУ/ Сб. научн. тр. — Харьков: ХНАДУ. — 2005. — Вып. 29. — С. 255-258.
3. Чугуенко С. А. Зсувостійкість асфальтобетону на бітумах, модифікованих полімерами. Автореф.дис... канд.техн.наук: 05.23.05 / Харьков, 2006. — 22 с.
4. Кирюхин Г.Н. Расчетные характеристики сдвигоустойчивости асфальтобетонов. // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. — Москва, 2009. — С. 29-36.
5. Радовский Б.С. Проектирования дорожных одежд для движения большегрузных автомобилей / Б.С.Радовский, А.С.Супрун, И.И.Козаков — К.: Будивельник, 1989. — 168с.
6. Онищенко А.М. Методика оцінки ефективності зчеплення гідроізоляційних матеріалів з асфальтобетонним покриттям на мостах / А.М.Онищенко, В.В.Мозговой, О.О.Жуков // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка / Науково-технічний збірник. — Вип. 34. — 2009. — С. 67-73.
7. Онищенко А.М., Жуков О.О., Мозговой В.В., Радовский Б.С. Патент на корисну модель №40965 "Прес для виготовлення і контролю зразків асфальтобетону", 27.04.2009 р.
8. Мозговой В.В. Оцінка ефективності армування асфальтобетонних шарів підсилення дорожнього одягу синтетичними матеріалами на кільцевому стенді ДНТЦ "Дор'якість" / В.В.Мозговой, Л.А Мозгова, А.М.Онищенко, О.М.Куцман, О.В.Прудкий, О.О. Білан, О.О.Шевчук, О.В.Мозговой // Автошляховик України. — 2009. — №2. — С. 24-27.

А. М. ОНИЩЕНКО, В. В. МОЗГОВОЙ, А. А. ЖУКОВ, В. Ф. НЕВИНГЛОВСКИЙ,  
А. М. КУЦМАН, А. А. БИЛАН, Е. В. ЖДАНЮК, А. Л. ЮНАК  
МЕТОДИКА ОЦЕНКИ СЦЕПЛЕНИЯ МЕЖДУ АСФАЛЬТОБЕТОННЫМИ  
СЛОЯМИ ПРИ СДВИГЕ

Национальный транспортный университет, г. Киев

В статье приведена методика оценки сцепления между асфальтобетонными слоями при сдвиге для проверки качества устройства асфальтобетонных слоев. Приведена схема усилий от колеса транспортной единицы при его торможении, а также схема испытаний образцов-кернов на сцепление между слоями. Приведен прибор НТУ-ЗЧ-1 для определения предельного сдвигового напряжения между асфальтобетонными слоями при испытании образцов-кернов. Описана методика определения при разных значениях нормального напряжения и разных скоростных режимах нагрузки от 3 мм/мин до 100 мм/мин, что имитирует нормальный режим нагрузки и действие экстремального торможения транспортных единиц соответственно. Как пример использования этой методики показано

использование ее для установления необходимого количества и рационального вида подгрунтовки между асфальтобетонными слоями (битумной эмульсии и др.).  
**асфальтобетон, сцепление, метод испытания, секторный пресс, прочность на сцепление между асфальтобетонными слоями**

A. M. ONISCHENKO, V. V. MOZGOVIY, O. O. ZHUKOV, V. F. NEVINGLOVSKY, O. M. KUTSMAN, O. O. BILAN, K. V. ZHDANYUK, A. L. YOUNAK  
**METHOD ADHESION ESTIMATION OF BETWEEN ASPHALT CONCRETE LAYERS WHILE DISPLACEMENT**  
National Transport University, Kiev

In the article the technique of adhesion estimation between asphalt concrete layers for checking up the quality of asphalt concrete layers. The scheme of efforts transporting unit while braking as well as of the scheme of between layers. The device NTU 3Ч-1 for Determination of bordered tangent tension between asphalt concrete layers while testing sample -stipplers has been given. The method determination with different values of normal tension with different speed modes of loading from 3mm/ minutes to 100 mm/ minutes, which imitate the normal loadings and the action of the extreme braking of transporting units accordingly. As the example of the use of this method retined, use of her for establishment of necessary amount and rational type of the prime coating between asphalt concrete layers (bituminous emulsion, and other).

**Asphalt concrete adhesion, replacing resistance method of test, sector press durability on the adhesion between asphalt concrete layers**

**Онищенко Артур Миколайович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: підвищення довговічності асфальтобетонних шарів за рахунок використання полімерних латексів. Розробка рекомендацій щодо підвищення довговічності конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу з асфальтобетону модифікованого полімерними латексами.

**Мозговий Володимир Васильович** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: механіка дорожньо-будівельних матеріалів і конструкцій дорожніх одягів.

**Жуков Олександр Олександрович** — аспірант кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси проектування асфальтобетонних шарів зносу підвищеної довговічності.

**Невінгловський Вадим Федорович** — магістр, директор департаменту дорожнього будівництва ТОВ "ІНТЕКО ІНЖИНІРИНГ". Наукові інтереси: підвищення довговічності асфальтобетонних покриттів за рахунок використання полімерних латексів на штучних спорудах автомобільних доріг.

**Куцман Олександр Михайлович** — науковий співробітник кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: дослідження довговічності дорожньо-будівельних матеріалів.

**Білан Олександр Олександрович** — завідувач відділу дорожніх одягів ДНТЦ "Дор'якість". Наукові інтереси: випробування дорожніх одягів на кільцевому стенді. Розробка рекомендацій щодо запобігання коліє утворення на дорожніх покриттях

**Жданюк Катерина Валеріївна** — кандидат технічних наук, заступник директора з наукової роботи ДНТЦ "Дор'якість". Наукові інтереси: бітумно-полімерні матеріали для гідроізоляції прогонових будов автодорожніх мостів; дослідження довговічності асфальтобетонних покриттів.

**Юнак Аліна Леонідівна** — інженер, кафедри, дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Національного транспортного університету. Наукові інтереси: підвищення довговічності асфальтобетонних шарів за рахунок використання полімерів.

**Онищенко Артур Николаевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: повышение долговечности асфальтобетонных слоев за счет использования полимерных латексов. Разработка рекомендаций относительно повышения долговечности конструктивных слоев нежесткой дорожной одежды из асфальтобетона модифицированного полимерными латексами.

**Мозговой Владимир Васильевич** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: механика дорожно-строительных материалов и конструкций дорожных одежд.

**Жуков Александр Александрович** — аспирант кафедры, дорожно-строительных материалов и химии, Национального транспортного университета. Научные интересы проектирование асфальтобетонных слоев износа повышенной долговечности.

**Невингловский Вадим Федорович** — магистр, директор департамента дорожного строительства ООО "ИНТЭКО ИНЖИНИРИНГ". Научные интересы: повышение долговечности асфальтобетонных покрытий за счет использования полимерных латексов на искусственных сооружениях автомобильных дорог.

**Куцман Александр Михайлович** — научный сотрудник кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: исследование долговечности дорожно-строительных материалов.

**Билан Александр Александрович** — заведующий отделом дорожных одежд Государственный научно-технический центр инспекции качества и сертификации дорожной продукции "Доркачество". Научные интересы: испытания дорожных одежд на кольцевом стенде. Разработка рекомендаций по предотвращению колееобразования на дорожных покрытиях

**Жданюк Екатерина Валериевна** — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе ДНТЦ "Доркачество". Научные интересы: битумно-полимерные материалы для гидроизоляции пролетных строений автодорожных мостов; исследования долговечности асфальтобетонных покрытий.

**Юнак Алина Леонидовна** — инженер, кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: повышение долговечности асфальтобетонных слоев за счет использования полимеров.

**Onischenko Arthur Mykolayovych** — a candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Road- Building Materials, and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: increase of longevity of bituminous concrete layers due to the use of polymeric latexes. Development of recommendations in relation to the increase of longevity structural layers of non-rigid traveling clothes from the bituminous concrete of modified polymeric latexes.

**Mozgoviy Volodymyr Vasil'evych** — doctor of Science, professor Head the "Road-Building Materials, and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: mechanics of materials and structures of road coverings.

**Zhukov Olexander Olexandrovych** — a past graduate of the "Road-Building Materials, and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: designing of asphalt concrete layers of high wear lasting.

**Nevinglovsky Vadym Fedorovysh** — Master's Degree, director of road building department in "INTECO ENGINEERING" Ltd. Scientific interests: enhancing asphalt concrete coverings at the expence of using polymer latex on the artificial structures of automobile roads.

**Kutsman Olexander Mykolayovych** — research fellow of the "Road-Building Materials, and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: road building materials lasting research.

**Bilan Olexander Olexandrovych** — Head of Department road of coverings DNTTS "Doryakist" Scientific interests: road coverings testing of the ring stand. Recommendations elaboration far the prevention of formation racks on the road coverings.

**Zhdanyuk Kateryna Valeriyivna** — a candidate of Engineering sciences, deputy director of the State Scientific and Technical Center "Dorjakist". Scientific interests: bitumen polymer materials for hydroiso-lation span structures of the automobile bridges; asphalt concrete coverings lasting research.

**Younak Alina Leonidyvna** — an engineer of the "Road-Building Materials, and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: enhancing of asphalt concrete lasting at the expence of polimers using.



УДК 691.544

**Р. Ф. РУНОВА, В. В. ТРОЯН, В. В. ОСИПЕНКО, С. В. ТЕРЕЩЕНКО**

Київський національний університет будівництва і архітектури

## **СУЛЬФАТНА АКТИВАЦІЯ ПЛАСТИФІКОВАНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ**

Досліджено комплексну дію пластифікуючих добавок І групи та прискорювачів тверднення у вигляді сульфату натрію, їх сумісність із шлаковміщуючими цементами та вивчено вплив на реологічні властивості розчинової суміші. В результаті досліджень встановлено оптимальну витрату сульфату натрію і обрано вид суперпластифікатора, поєднання яких сприяє покращенню реологічних властивостей та підвищенню ранньої міцності.

**шлакопортландцемент, сульфат натрію, суперпластифікатор, прискорювач тверднення, сульфатна активація, реологічні властивості, міцність**

Шлакопортландцемент є одним з найбільш економічно ефективних видів в'язучих речовин, при його виробництві значна кількість клінкеру замінюється більш дешевим гранульованим шлаком. Такий цемент має ряд технічних переваг над бездобавочним: підвищена стійкість до мінералізованих вод, жаростійкість, зменшені тепловиділення і усадка, довговічність [1]. При використанні доменних шлаків для виробництва шлакопортландцементу паливно-енергетичні витрати на одиницю продукції знижуються в 1,5-2 рази, а собівартість — на 25-30%. Наприклад, при виробництві ШПЦ ІІІ/А-400 витрата палива в середньому на 36% нижча, ніж при виробництві бездобавочного портландцементу тієї ж марки; витрата електроенергії скорочується на 12%, а затрати на утримання і експлуатацію обладнання — на 10-15% [2]. Проте, знижена рання міцність, проблема сумісності з існуючими пластифікуючими добавками перешкоджають широкому застосуванню такого в'язучого матеріалу.

Між тим, на сьогоднішній день вже важко уявити виробництво бетону без використання пластифікуючих добавок [3], механізм дії і ефективність яких неодноразово доведені [4, 5, 6]. Але більшість досліджень стосується цементів типу ПЦ-І і ПЦ-ІІ, частка виробництва яких в Україні в 2006 р. складала 91,3% [7]. Тому очевидна необхідність виконання досліджень впливу пластифікуючих добавок на шлаковміщуючі цемент, їх сумісності з прискорювачами гідратації з метою підвищення ефективності бетонів на основі таких цементів.

В роботі [8] досліджено вплив шлаку на ранню міцність бетонів на основі шлаковміщуючих цементів і наведені способи її підвищення, якими пропонується перехід на цемент з меншим вмістом мінеральних добавок, збільшення витрати цементу, зниження водопотреби бетонної суміші при застосуванні пластифікаторів, введення добавок-прискорювачів. Найбільш ефективним, за даними авторів з економічної точки зору, виявилось введення прискорювача в складі комплексної добавки "Релаксол-Лідер". Показано, що за рахунок такого комплексу рання міцність (2 доба) може бути підвищеною на 60...90%. Слід зауважити, що автори не наводять абсолютних значень показника міцності, як і характеристику марки цементу.

В розвиток напрямку використання добавок різних груп для підвищення ефективності шлакопортландцементу виконані дані дослідження.

**Метою роботи** є визначення комплексної дії пластифікуючих добавок І групи та прискорювачів тверднення у вигляді сульфатних сполук на шлаковміщуючі цемент, та вивчення властивостей модифікованих систем.

**Матеріали та методи досліджень.** В дослідженнях використовували шлакопортландцемент ШПЦ ІІІ/А-400 ТОВ "Цемент" (ДСТУ БВ.2.7-46-96), пісок річковий (ДСТУ Б В.2.7-32-95), добавки за ДСТУ Б В.2.7-65-97 – суперпластифікатори (СП) на полікарбоксилатній ("Muraplast FK 63.30"), поліакрилатній основі ("Дунамон SR-2" і "Дунамон SR-3"), та меламінсульфанатній основі ("Melment F-15 G"), оптимізований для гіпсових в'язучих речовин. Пластифікуючі добавки обрано з урахуванням природи прискорювача, в якості якого застосовано сульфат натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (СН).

Дослідження проводились на стандартних розчинах 1:3 з постійним В/Ц=0,4 (ГОСТ 310.4) Прискорювач вводили в суху суміш, суперпластифікатори – з водою замішування. Рухомість сумішей визначали за розтіканням стандартного конусу після 30 струшувань на струшувальному столику. Міцність на стиск визначалась на зразках кубах 40х40х40 мм у віці 3, 7 і 28 діб. Зразки зберігались у воді після першої доби тверднення на повітрі.

**Результати експериментів і їх аналіз.** При введенні в розчинову суміш на основі ШПЦ ІІІ/А-400 суперпластифікаторів в кількості 0,35% (в перерахунку на концентрацію сухої речовини) спостерігається значний ефект пластифікації у порівнянні з контрольним складом.

Серед перерахованих вище СП найкращий ефект досягнутий добавками "Melment F-15 G" і "Дунамон SR-3" (рис. 1). Рухомість складу з СП "Melment F-15 G" відразу і через годину після замішування була кращою, ніж складу з СП "Дунамон SR-3". Проте через 2 год після замішування рухомість першого різко зменшилась.

Суперпластифікатори позитивно впливають на ранню міцність розчинів (рис. 2), проте на 28 добу міцність зразків не досягає контрольних. Такий результат логічно пояснюється підвищенням повітровтягуванням, що є характерним при введенні суперпластифікаторів.

Введення добавки прискорювача тверднення СН, в кількості 1% від маси цементу, привело до погіршення рухомості майже всіх пластифікованих розчинових сумішей на основі шлакопортландцементу (рис. 3), окрім суміші з СП "Melment F-15 G". Пластифікація досліджуваної системи пояснюється тим, що на відміну від поширених СП "Melment F-15 G" адсорбується на

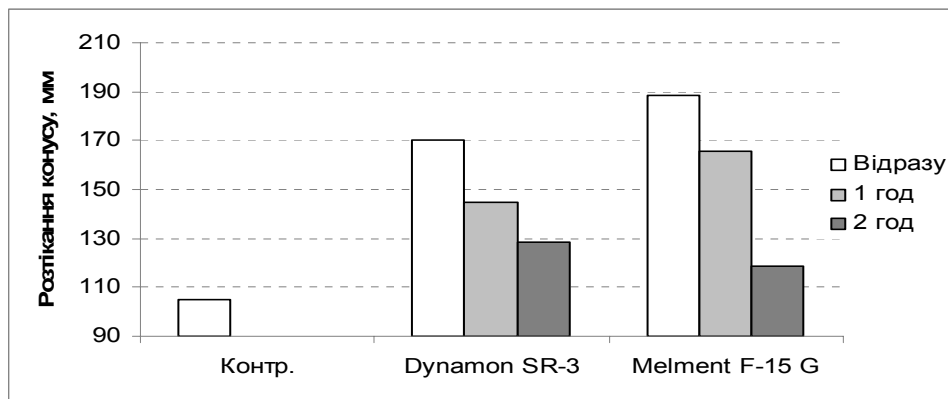


Рисунок 1 – Вплив суперпластифікаторів на рухомість розчинних сумішей та її збереженість.

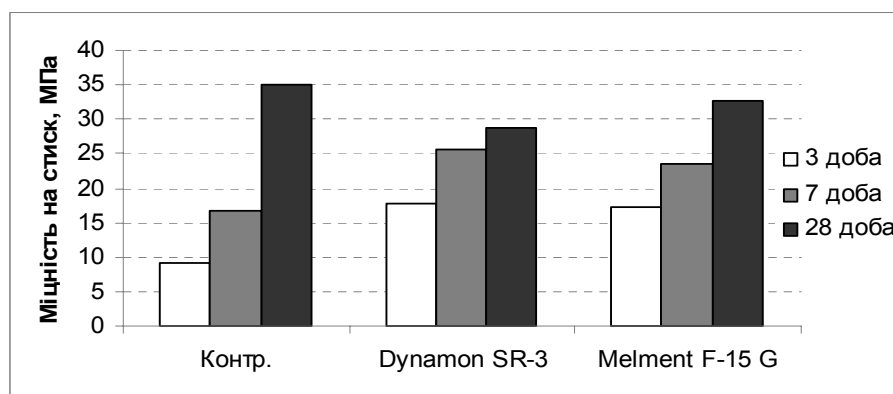


Рисунок 2 – Вплив суперпластифікаторів на міцність розчинів.

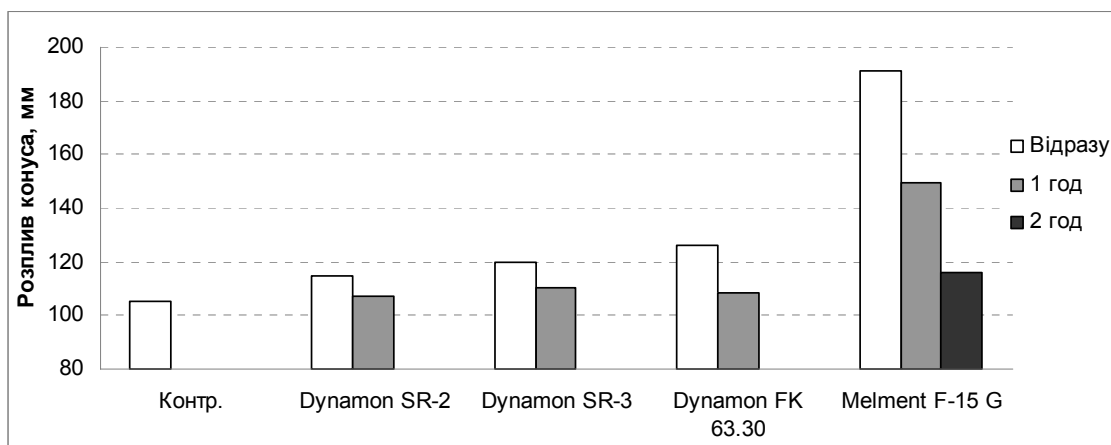
частинках з від'ємним дзета-потенціалом. В системі тверднучого шлакопортландцементу в якості часточок з таким потенціалом присутні портландит, двуводний гіпс та гідросилікати кальцію [9, 10]. З урахуванням того, що кристалізація таких фаз проходить менш інтенсивно, ніж еtringіту, який адсорбує найбільш адаптовані для портландцементної системи пластифікатори, рухомість розчинової суміші зберігається більш довгий час. Проте і в останньому випадку сульфат натрію має негативний вплив на збереженість рухомості.

Міцність таких розчинів більша в усі строки тверднення у порівнянні з контрольним складом (рис. 4.), що підтверджує ефективність СН з точки зору підвищення ранньої міцності.

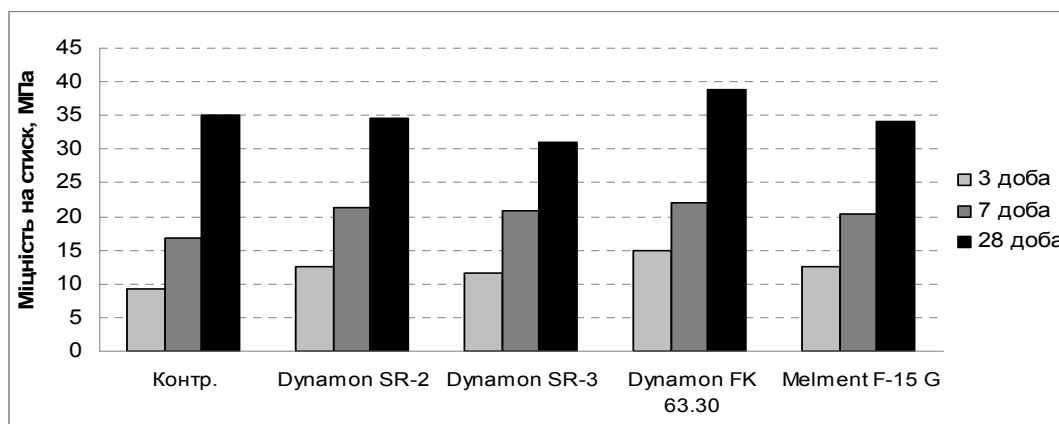
Як свідчать отримані результати, розчини, пластифіковані за рахунок СП "Melment F-15G", вигідно вирізняються за показником рухомості, хоча за міцнісними характеристиками ненабагато поступаються розглянутим розчинам на СП полікарбоксилатного та поліакрилатного типів. Тому кількість прискорювача збільшено до 2% від маси цементу, що задовольняє рекомендаціям ДБН В.2.7-64-97 його використання в бетонах.

При підвищенні витрати добавки прискорювача тверднення спостерігається ще більше падіння рухомості сумішей (рис. 4), в зв'язку з чим в експериментах витрату СП теж було збільшено — відповідно досягнуто покращення реологічних показників розчинових сумішей (рис. 5).

Міцність отриманого таким чином розчину значно перевищує міцність контрольного складу (рис. 6.).



**Рисунок 3** — Вплив сульфатного прискорювача на рухомість пластифікованих розчинових сумішей і її збереженість в часі.



**Рисунок 4** — Вплив сульфатного прискорювача на міцність пластифікованих розчинів.

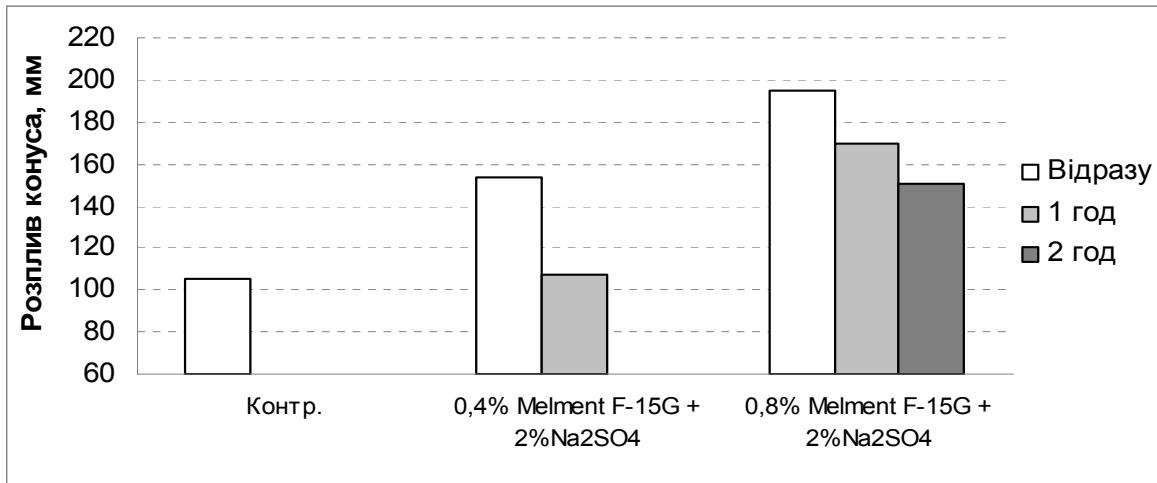


Рисунок 5 — Збільшення рухомості розчинової суміші і покращення її збереженості при підвищенні витрати СП.

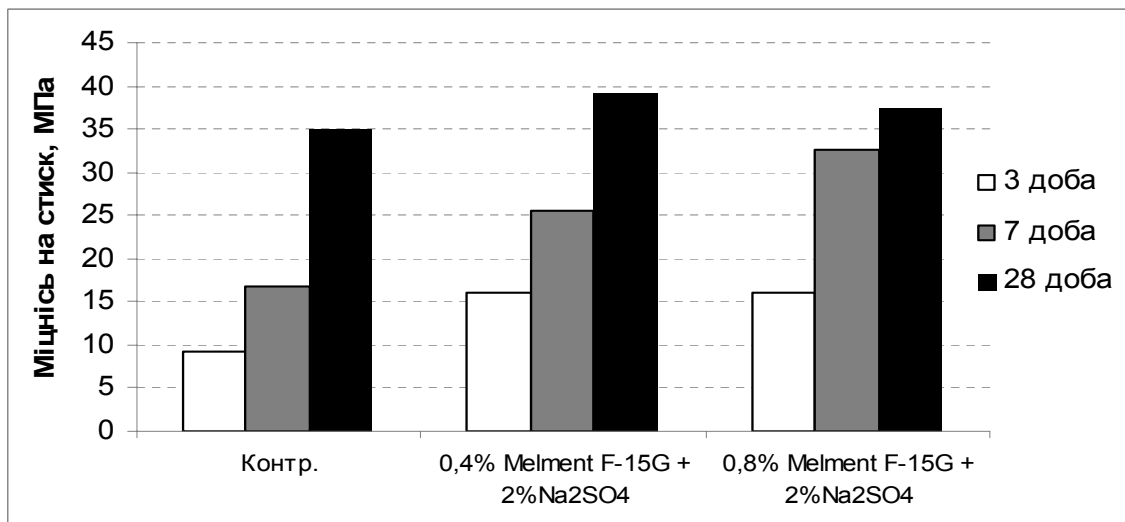


Рисунок 6 — Міцність розчинів, модифікованих комплексною добавкою на основі СП "Melment F-15G".

**Висновки.** Отримані результати пояснюються участю сульфату натрію в процесах гідратації шлакопортландцементу в напрямку інтенсифікації утворення еtringіту та хімічною сумісністю мела́мінсульфанатів, що призначені для гіпсових в'язучих, з такою системою.

Позитивний результат від сумісного використання сульфату натрію в кількості 2% від маси цементу і оптимальною витратою СП дає підстави для проведення більш широких і детальних досліджень шлакопортландцементу як ефективного в'язучого для виробництва бетонів загальнобудівельного призначення.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ушеров - Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон / А.Ушеров — Маршак, З.Гергичны, Я.Маломенши/ — Х.: Колорит, 2004. - 154 с.
2. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: Учеб. пособие. / Л. И.Дворкин, И.А. Пашков. — К.: Выща школа. Головное изд-во, 1989. — 208 с.
3. Рунова Р.Ф. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц, І.І. Назаренко, В.Й. Сівко, П.С. Шилук, В.Н. Старчук, В.І. Братчун, А.М. Пługін, М.А. Саницький — К., УВПК ЕксОб. — 2008. — 360 с.
4. Рамачандран В.С. Добавки в бетон: Справ. пособие / В.С.Рамачандран, Р.Ф.Фельдман, М. Коллепарди, В.М. Мальхотра и др. — М.: Стройиздат, 1988. — 575 с.

5. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С.Изотов, Ю.А.Соколова/ — М. : Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Изд-во Палеотип, 2006. — 244 с.
6. Вовк А.И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов // Будівельні вироби та санітарна техніка / А.И. Вовк/ — 2007. — № 26. — С. 9-13.
7. Назимова Л.В., Устименко А.Н. Рынок цемента в Украине // Будівельні вироби та санітарна техніка / Л.В.Назимова, А.Н.Устименко/ — 2007. — № 26. — С. 79-82.
8. Дворкин Л. И. Шлакодержащие цементы: повышение ранней прочности / Л.И.Дворкин, О.Л.Дворкин, Ю.В.Гарницкий // ([http://ewchemistry.ru/letter.php?n\\_id=5074&cat\\_id=5&page\\_id=1](http://ewchemistry.ru/letter.php?n_id=5074&cat_id=5&page_id=1))
9. Johann Plank, Christian Hirsch. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption/ Cement and Concrete Research 37, Germany, (2007) 537-542.
10. Рунова Р.Ф. Підвищення ефективності пластифікованих шлаковміщуючих портландцементів / Р.Ф.Рунова, В.В.Троян, В.В.Осипенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. — Випуск 33. — Товариство "Знання" України, Київ, 2009. — С. 46-52.

**Р. Ф. РУНОВА, В. В. ТРОЯН, В. В. ОСИПЕНКО, С. В. ТЕРЕШЕНКО**  
**СУЛЬФАТНАЯ АКТИВАЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО**  
**ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Исследовано комплексное действие пластифицирующих добавок I группы и ускорителей твердения в виде сульфата натрия, их совместимость со шлакодержащими цементами и изучено влияние на реологические свойства. В результате исследований установлено оптимальный расход сульфата натрия и выбран вид суперпластификатора, совместное использование которых содействует улучшению реологических свойств и повышению ранней прочности.

**шлакопортландцемент, сульфат натрия, суперпластификатор, ускоритель твердения, сульфатная активация, реологические свойства, ранняя прочность**

**R. F. RUNOVA, V. V. TROYAN, V. V. OSIPENKO, S. V. TERESHENKO**  
**THE SULPHATE ACTIVATING OF PLASTICIZED SLAG PORTLAND CEMENT**  
 Kiev National University of Building and Architecture

Complex action of plasticized additives of the first group and has been investigated accelerates of hardening in the form of sulphate sodium their compatibility with slag Portland cement and its influence on rheological properties was studied. As a result of researches the optimum expense of sulphate sodium is superlasticer combination of which will influence on the improvement of rheological properties and the increasing of former strength.

**Slag Portland cement, sulfate of sodium, super plasticizer, admixture, sulfate activating, rheological properties, early durability**

**Рунова Раїса Федорівна** — доктор технічних наук, професор кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури, Академік будівництва України, лауреат державної премії України в галузі науки і техніки. Наукові інтереси: дослідження малоклінкерних цементів, в тому числі шлако- і золівміщуючих, їх модифікування хімічними добавками з метою підвищення ефективності їх використання в бетонах нового покоління.

**Троян Вячеслав Васильович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теоретичні і технологічні основи вдосконалення бетонних сумішей, включаючи модифіковані хімічними добавками, що призначені для монолітного будівництва.

**Осипенко Вікторія Володимирівна** — аспірант кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: підвищення ефективності шлакопортландцементів в бетонах загально-будівельного призначення.

**Терещенко Світлана Василівна** — студент кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: підвищення ефективності шлакопортландцементів в бетонах загально-будівельного призначення.

**Рунова Раиса Федоровна** — доктор технических наук, профессор кафедры технологии строительных конструкций и изделий киевского национального университета строительства и архитектуры, Академик строительства Украины, лауреат государственной премии Украины в области науки и техники. Научные интересы: исследование малоклинкерных цементов, в том числе шлако- и золосодержащих, их модифицирование химическими добавками с целью повышения эффективности использования в бетонах нового поколения.

**Троян Вячеслав Васильевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных конструкций и изделий Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: теоретические и технологические основы совершенствования бетонных смесей, включая модифицированные химическими добавками, предназначенными для монолитного строительства.

**Осипенко Виктория Владимировна** — аспирант кафедры технологии строительных конструкций и изделий Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: повышение эффективности шлакопортландцементов в бетонах общестроительного назначения.

**Терещенко Светлана Васильевна** — студент кафедры технологии строительных конструкций и изделий Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: повышение эффективности шлакопортландцементов в бетонах общестроительного назначения.

**Runova Raisa Fedorovna** — doctor of engineering sciences professor of Technology of building, construction and wares Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Academician of Building in Ukraine, laureate of State Prize of Ukraine in the sphere of science and technique. Scientific interests: research of cements with low clinker content, including slag and cement ash content, their modification with chemical additives with the purpose of increasing the using efficiency in concretes of new generation.

**Troyan Vyacheslav Vasil'evych** — a candidate of engineering sciences assistant professor of Technology of building, construction and wares Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and technological bases of development of concrete mixtures, including modifications with chemical additives intended for monolithic building.

**Osipenko Viktoriya Volodymyrivna** — a post-graduate student of Technology of building, construction and wares Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: effectiveness enhancing of slag Portland cement for general building purposes.

**Tereshchenko Svetlana Vasil'evna** — a student of Technology of building, constructions and wares Chair efficiency of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the slag Portland cement for general building purposes.

УДК 666.9.043.2; 691.5

**К. К. ПУШКАРЬОВА, О. А. ГОНЧАР, А. І. БОРИСОВА, Д. М. САМЧЕНКО**

Київський національний університет будівництва та архітектури

## **ОСОБЛИВОСТІ СПУЧУВАННЯ ЛУЖНИХ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ЗАЛІЗОВМІЩУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ**

В роботі вивчено вплив залізовміщуючих добавок-модифікаторів на здатність до спучування лужних алюмосилікатних композицій. Визначено тип добавки, введення якої дозволяє отримати максимальний коефіцієнт спучення, а також доведена ефективність попереднього витримання готових композицій перед приготуванням зразків. Також в роботі представлені результати оптимізації компонентного складу модифікованих алюмосилікатних композицій та визначено умови отримання сумішей, що мають максимальне значення коефіцієнта спучення.

**лужна алюмосилікатна композиція, залізовміщуюча добавка, коефіцієнт спучення, гідрослюда, гідроалюмосилікати, модифікація**

Роботи Державного науково-дослідного інституту в'язучих матеріалів ім. В. Д. Глуховського в галузі синтезу штучних цеолітів [3], процес спучування яких відбувається за рахунок видалення хімічно зв'язаної цеолітової води, показали можливість отримання неорганічних матеріалів на основі лужних алюмосилікатних композицій в системі " $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", які характеризуються коефіцієнтами спучення від 1,13 до 13,5 при різному співвідношенні оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (від 2 до 10).

Проте в даних системах можуть бути синтезовані також аналоги природних гідрослюд, як шляхом кристалізації алюмокремнієвого гелю відповідного складу, так і по аналогії з природними процесами хімічної взаємодії глинистих речовин із сполуками лужних металів в умовах гідротермального метаморфізму при невисокому тиску і температурах. Про це свідчить цикл робіт, виконаний В. Д. Глуховським, Ж. В. Скурчинською, Г. В. Руминою, Р. С. Жуковою, Г. С. Ростовською [2, 4, 6-8], в результаті яких здійснений направлений синтез цілої гами штучних гідроалюмосилікатів подібних до слюд, що за речовинним складом аналогічні природним мінералам.

Практична цінність вивчення системи  $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  полягає в тому, що за рахунок направленої синтезу у складі новоутворень лужних гідроалюмосилікатів — аналогів природних цеолітів, гідрослюд та польових шпатів [1], які витримують дію високих температур без руйнування, відкривається можливість отримання штучних будівельних матеріалів спеціального призначення з широким діапазоном температур експлуатації.

Для встановлення можливості отримання у складі лужної алюмосилікатної композиції аналогів природних гідрослюд, які відрізняються від цеолітоподібних сполук більш широким діапазоном температур спучення (від 300 до 900° С) і кращою структурою спученого шару, в роботі були розглянуті процеси структуроутворення композицій на основі базової системи складу " $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(6-8)\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", модифікованої залізовміщуючою добавкою.

На першому етапі було визначено тип залізистої добавки, при введенні якої досягається найбільше значення коефіцієнта спучення алюмосилікатної композиції. З цією метою було приготовлено суміші складу  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-0,5\text{FeO}-6\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}$  з використанням в якості залізовміщуючої добавки хімічно чистих речовин на основі оксидів заліза різної валентності та пігменту на основі FeS.

Приготування композицій та визначення їх здатності до спучування здійснювали за стандартною методикою. Отримані результати експерименту наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1** — Оцінка ступеня спучення алюмосилікатних композицій, модифікованих різними типами залізистих добавок

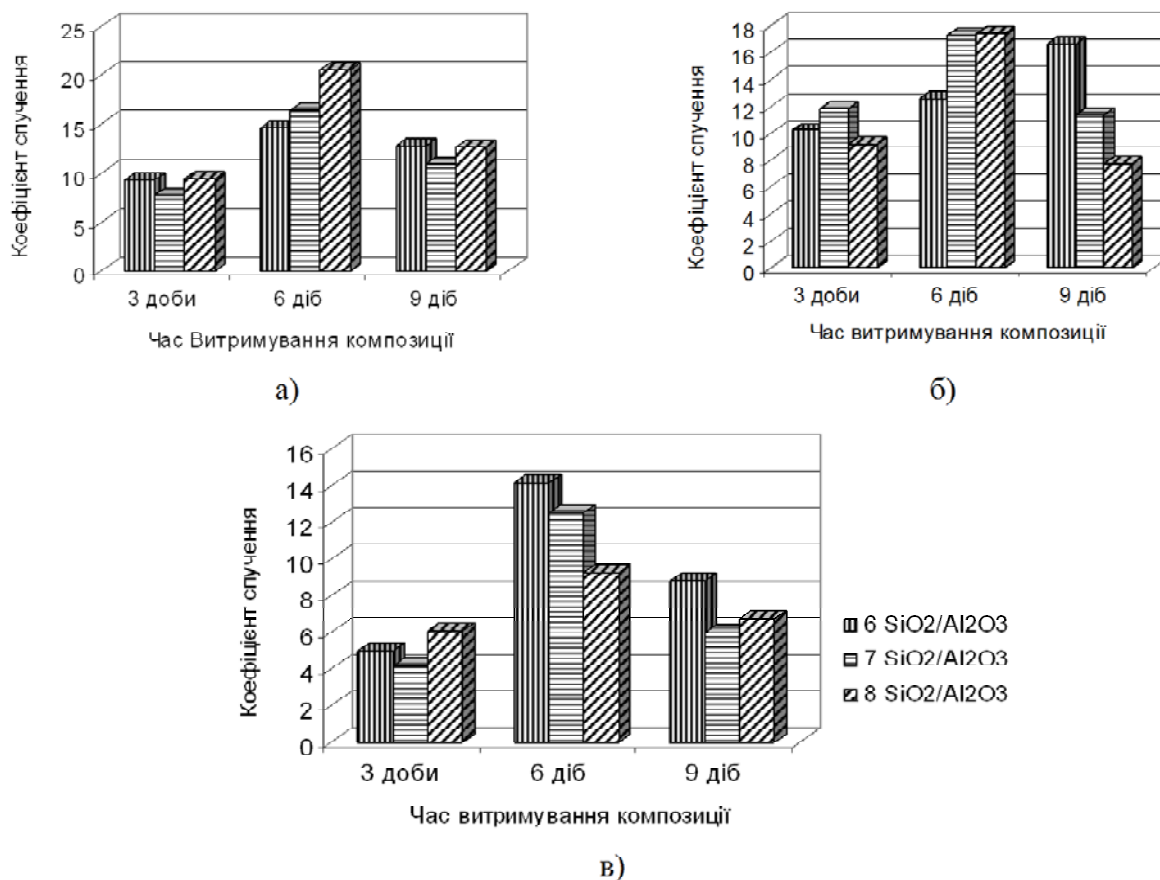
Тип залізистої добавки	Коефіцієнт спучення композицій при температурі		
	400 °C	600 °C	800 °C
Суміш магнетиту та в'юститу	12,2	13,16	9,29
Суміш магнетиту та гематиту	5,4	6,25	7,82
Пігмент на основі пірротину	9,5	5,67	6,35
Базова (немодифікована) композиція	7,67	12,4	8,5

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що найбільш позитивно на здатність до спучування лужної алюмосилікатної композиції впливає введення добавки, що містить суміш в'юститу та магнетиту, про що свідчить зростання коефіцієнта спучення в інтервалі температур 400...600° С порівняно з немодифікованими композиціями та композиціями з добавками FeS або суміші магнетиту та гематиту.

Отже, для подальших досліджень в якості залізовміщуючого компонента було обрано добавку на основі суміші магнетиту та в'юститу, яку скорочено в подальшому будемо позначати як FeO.

Другий етап досліджень полягав у визначенні оптимального терміну витримування готових композицій перед приготуванням зразків, який оцінювали за максимальною здатністю їх до спучування. Передумовою цих досліджень є аналіз робіт, пов'язаних з вивченням впливу старіння гелевих сумішей на кінетику кристалізації новоутворень [3]. Крім того, виявлена значна залежність величини коефіцієнта спучення від терміну попереднього витримування сумішей при модифікуванні алюмосилікатних композицій оксидами заліза.

Дослідження виконували для композицій складу  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-0,5\text{FeO}-(6-8)\text{SiO}_2-n\text{H}_2\text{O}$ , які витриму-

**Рисунок 1** — Вплив часу витримування композицій перед приготуванням зразків на коефіцієнт їх спучення після випалювання при температурі 400 (а), 600 (б) та 800° С (в).



вали перед приготуванням зразків протягом 3, 6 та 9 діб. Здатність до спучування оцінювали за величиною коефіцієнта спучення композицій після їх термообробки при температурі 400, 600, 800° С і тривалості витримання 10 хв.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зазначити, що витримання лужної алюмосилікатної композиції перед приготуванням зразків сприяє збільшенню значення  $K_{\text{сп}}$  в окремих випадках майже в 3 рази (див. рис. 1).

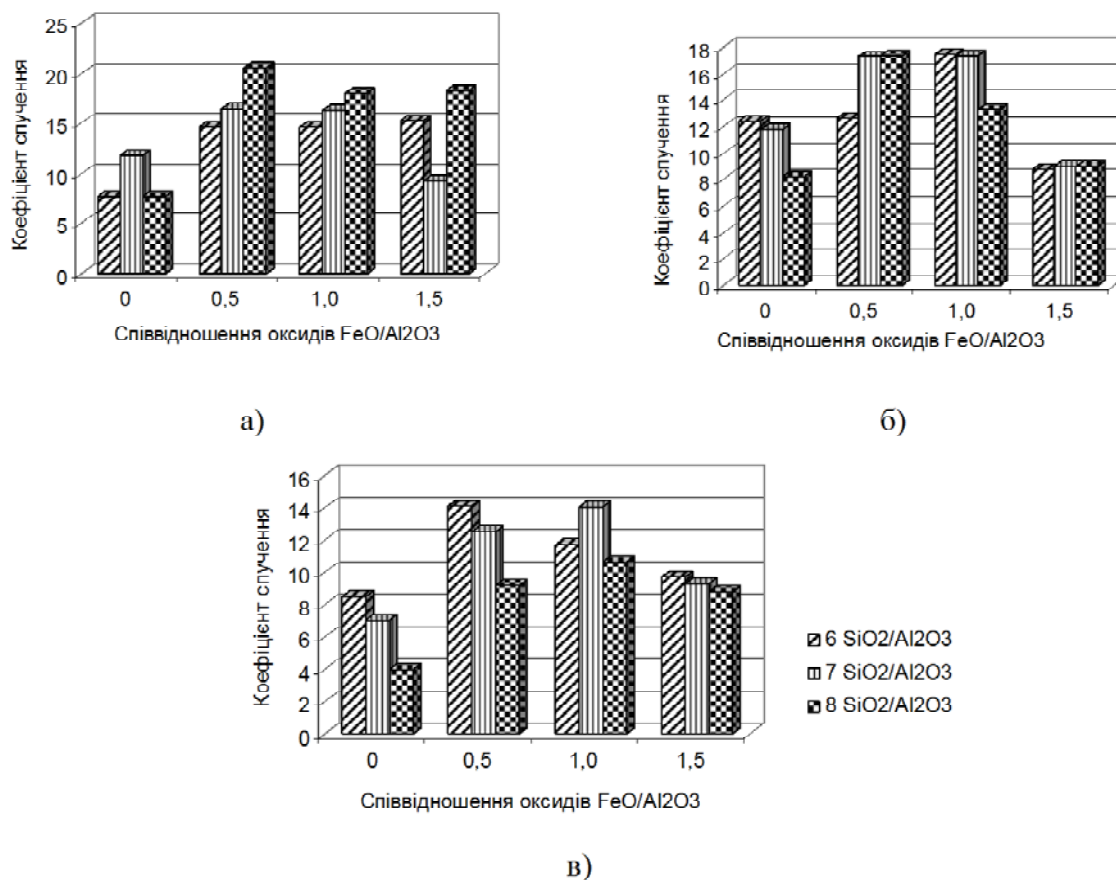
Таким чином, для проведення подальших досліджень було прийнято витримання готової композиції протягом 6 діб від моменту її приготування до моменту виготовлення з неї зразків.

Після визначення оптимального типу залістої добавки-модифікатора, а також оптимального строку витримання готової модифікованої композиції перед виготовленням з неї зразків було проведено дослідження щодо визначення оптимальної кількості добавки-модифікатора. Планування експерименту виконували за допомогою ротатбельного плану другого порядку з використанням програмного забезпечення "Statistica". В якості параметрів оптимізації складів композицій і змінних факторів було прийнято: співвідношення між оксидами  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  від 6 до 8 ( $X_1$ ), співвідношення між оксидами  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від 0,5 до 1,5 ( $X_2$ ) і температура спучування зразків 400, 600, 800° С ( $X_3$ ).

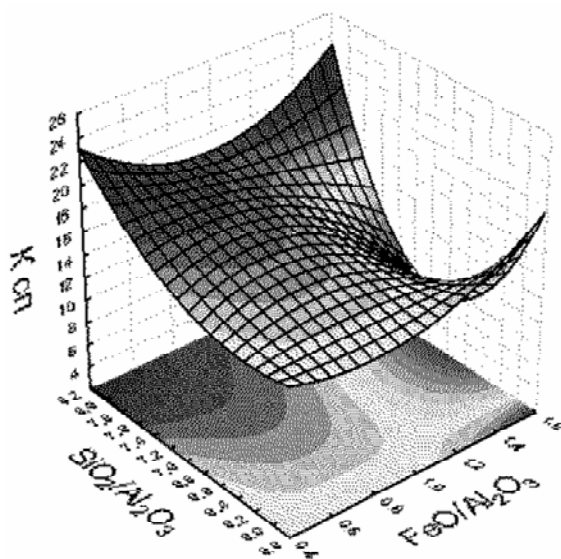
Як функцію відгуку було прийнято величину коефіцієнта спучення досліджених композицій після їх термообробки при вказаних температурах і тривалості витримання 10 хв.

Співвідношення отриманих показників коефіцієнтів спучення дозволяє зробити висновок, що модифікація лужної алюмосилікатної композиції добавкою  $\text{FeO}$  сприяє збільшенню значення  $K_{\text{сп}}$  в окремих випадках в 2...2,5 рази порівняно з немодифікованою композицією, при цьому максимальна здатність до спучення зміщується в зону низьких температур (400...600° С) (див. рис. 2).

Математична обробка результатів експериментальних даних відображає вплив досліджених факторів на здатність композицій до спучування та підтверджує ефективність саме сумісної дії компонентного ( $X_1$ ) та температурного ( $X_2$ ) факторів, яка у певній мірі сприяє зростанню коефіцієнта спучення (рис. 3).



**Рисунок 2** — Залежність коефіцієнта спучення алюмосилікатних композицій, випалених при температурі 400 (а), 600 (б) та 800° С (в), від співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 3** — Діаграма залежності коефіцієнта спучення композицій, модифікованих залізовміщуючою добавкою, від співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (температура спучення  $400^\circ\text{C}$ ).

Аналіз результатів показує, що найбільше значення коефіцієнта спучення, яке дорівнює 20,53, відповідає композиції зі співвідношенням  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$  та  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ , що випалена при температурі  $400^\circ\text{C}$  (рис. 3), в той час як для композицій, спучених при температурі  $600^\circ\text{C}$ , максимальний коефіцієнт спучення дорівнює 17,5, а при температурі  $800^\circ\text{C}$  — 14,08. Отримані дані пояснюються формуванням у складі новоутворень аналогів природної слюди типу лепідомелану з загальною формулою  $\text{KFe}^{++3}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\cdot(\text{OH},\text{F})_2$ .

Таким чином, оптимізація підбору компонентного складу алюмосилікатної композиції, модифікованої залізовміщуючою добавкою, підтверджує позитивний вплив введення добавки-модифікатора на здатність до спучування досліджуваних композицій, про що свідчить підвищення значення коефіцієнта спучення модифікованих композицій більше ніж у 1,5 рази порівняно з немодифікованими, причому має місце тенденція зниження коефіцієнта спучення при збільшенні температури випалювання.

Розроблені композиції можуть бути використані для отримання водостійких легких спучених заповнювачів та як клеї і зв'язуюча речовина при виробництві штучних теплоізоляційних матеріалів і виробів спеціального призначення (наприклад, облаштування вогнезахисту і теплоізоляції шахт ліфтів, вентиляційних каналів та ін.).

**Висновки:** В роботі встановлено вплив залізовміщуючих добавок-модифікаторів на коефіцієнт спучення лужних алюмосилікатних композицій та визначено тип добавки (а саме суміш магнетиту та в'юститу), введення якої дозволяє отримати максимальний коефіцієнт спучення (12,2...13,16).

Доведено, що ефективним є попереднє витримання готових композицій перед приготуванням зразків протягом 6 діб, що дозволяє збільшити коефіцієнт спучення майже в 1,3 рази.

Оптимізовано компонентний склад алюмосилікатних композицій, модифікованих залізовміщуючою добавкою, та визначено умови отримання композицій, що мають максимальне значення коефіцієнта спучення.

Отримані композиції доцільно використовувати для отримання водостійких легких спучених заповнювачів та як клеї і зв'язуючу речовину при виробництві штучних теплоізоляційних матеріалів і виробів спеціального призначення.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глуховський В.Д. Грунтосилікатні вироби і конструкції. В.Д. Глуховський. — К.: Будівельник, 1967. — 156 с.
2. Глуховський В.Д. Исследование продуктов взаимодействия глинистых минералов с гидроксидом калия / В.Д.Глуховский, Р.С.Жукова, Н.Н. Круглицкий // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. — 1972. — Т. 8. — №11. — С. 2002-2004.
3. Кривенко П.В. Разработка физико-химических основ направленного синтеза неорганических вяжущих в системе " $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ " для получения экологически безопасных вспучивающихся материалов / П.В.Кривенко,

- Е.К.Пушкарєва, М.В.Суханевич // Строительство Украины. — 1997. — №2. — С. 46-49.
4. Жданов С. П., Синтетические цеолиты. / С. П.Жданов, С.С.Хвощев, Н.Н.Самулевич. — М.: Химия, 1981. — 262 с.
  5. Жукова Р.С. Синтез и исследование щелочных алюмосиликатов на основе глинистых минералов и гидроокиси калия: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / КИСИ. — Киев, 1972. — 18 с.
  6. Ростовская Г.С. Исследование грунтосиликатных бетонов на основе вяжущих, содержащих глинистые компоненты: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 484 / КИСИ. — Киев, 1968. — 19 с.
  7. Румына Г.В. Исследование влияния глинистых минералов на свойства шлакощелочных бетонов: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.23.05 / КИСИ. — Киев, 1974. — 22 с.
  8. Скурчинская Ж.В. Синтез аналогов природных минералов с целью получения искусственного камня: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.17.11 / ЛПИ. — Львов, 1973. — 24 с.

Е. К. ПУШКАРЕВА, О. А. ГОНЧАР, А. И. БОРИСОВА, Д. М. САМЧЕНКО  
ОСОБЕННОСТИ ВСПУЧИВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ  
ДОБАВКАМИ

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

В работе изучено влияние железосодержащих добавок-модификаторов на способность к вспучиванию щелочных алюмосиликатных композиций. Определён тип добавки, введение которой позволяет получить максимальный коэффициент вспучивания, а также доказана эффективность предварительного выдерживания готовых композиций перед изготовлением образцов. Также в работе представлены результаты оптимизации компонентного состава модифицированных алюмосиликатных композиций и изучены условия получения смесей, которые имеют максимальное значение коэффициента вспучивания

**щелочная алюмосиликатная композиция, железосодержащая добавка, коэффициент вспучивания, гидрослюда, гидроалюмосиликаты, модификация**

K. R. PUSHKAROVA, O. A. GONCHAR, A. I. BORISOVA, D. M. SAMCHENKO  
SWELLING PARTICULARITIES OF THE ALKALINE GEOPOLYMER  
COMPOSITIONS MODIFIED BY FERROUS ADDITIVES

Kiev National University of Civil Engineering and Architecture (Kiev, Ukraine)

The influence of ferrous additives-modifiers on the swelling alkaline geopolymer compositions ability has been investigated. The additive type, introduction of which allows to receive the maximum coefficient of the swelling is the defined and efficiency of preliminary keeping of ready compositions before samples manufacturing has been defined. As well as there are represented results of optimisation of component mixture of the modified geopolymer compositions and conditions of mixtures reception which have the maximum value of coefficient of the swelling have been defined, the alkaline geopolymer compositions ferrous additive, Coefficient of the swelling

**alkaline silica-alumina composition, ferriferous addition, coefficient of the swelling, Hydromica, Hydrogeopolymer, Modification**

**Пушкарєва Катерина Костянтинівна** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: синтез композиційних цементів і бетонів на їх основі з використанням відходів промисловості.

**Гончар Ольга Андріївна** — кандидат технічних наук, доцент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні матеріали з використанням відходів промисловості.

**Борисова Ангеліна Ігорівна** — аспірант кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні матеріали з використанням відходів промисловості.

**Самченко Дмитро Миколайович** — магістрант кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні матеріали з використанням відходів промисловості.

**Пушкарёва Екатерина Константиновна** — доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез композиционных цементов и бетонов на их основе с использованием отходов промышленности.

**Гончар Ольга Андреевна** — кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные материалы с использованием отходов промышленности.

**Борисова Ангелина Игоревна** — аспирант кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные материалы с использованием отходов промышленности.

**Самченко Дмитрий Николаевич** — магистрант кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные материалы с использованием отходов промышленности.

**Pushkareva Kateryna Konstyantyivna** — doctor of engineering sciences professor, the Head the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of compositional cements and concretes on their basis with using of the industrial wastes

**Conchar Ol'ga Andriyvna** — candidate of engineering sciences assistant professor of "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: compositional materials with using of the industrial wastes

**Borisova Angelina Igoryvna** — post-graduate student of the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: composite materials with use of a waste of the industry.

**Samchenko Dmytro Mykolayovych** — post-graduate student of the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: composite materials with using of the industrial wastes.

УДК 669.8: 539.4.012.2

**П. В. КРИВЕНКО, С. Г. ГУЗІЙ, О. І. НИЗОВЦЕВА**

Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва та архітектури

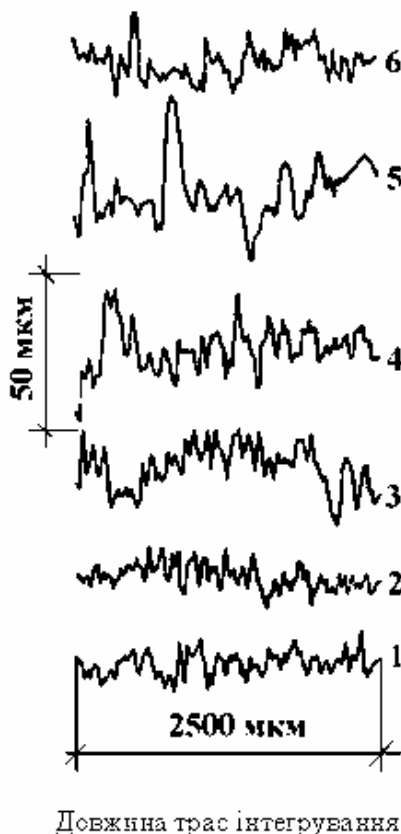
**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК-МОДИФІКАТОРІВ НА АДГЕЗІЙНІ  
ВЛАСТИВОСТІ ГЕОЦЕМЕНТНИХ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ**

Наведені результати по дослідженню впливу добавок-модифікаторів на адгезійні властивості геоцементних антикорозійних покриттів. За допомогою математичного планування визначена оптимальна кількість введення добавок-модифікаторів, яка забезпечує його високі адгезійні властивості до сталених поверхонь. Показано, що введення до складу геоцементу добавок-модифікаторів — термоактивованого азбесту в кількості від 10,6 до 15,63% і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кількості від 5 до 7,5% від маси метаксоліну геоцементу не знижує показники адгезії, визначеної по методу градкових надрізів і адгезійної міцності при поперечному згині, та призводить до збільшення адгезійної міцності при зсуві в 4,86...16,64 рази в порівнянні з контрольним складом геоцементу. Відмічено когезійно-адгезійне руйнування зразків покриття на основі геоцементу.

**геоцемент, добавки-модифікатори, оптимізація складу, антикорозійні покриття, адгезія, адгезійна міцність**

До недавнього часу багатьма дослідниками [1-3] вважалося, що протікання корозійних процесів під лакофарбовими покриттями в основному залежать від швидкості дифузійного переносу вологи, кисню та електролітів до металевої поверхні, і тому використання захисних покриттів товщиною, яка розраховувалась по закону Фіка, дозволяло запобігти виникнення цих процесів на металевих поверхнях. Однак експериментально встановлено, що захисна дія покриття не знаходиться в прямій залежності від його товщини, оскільки з її збільшенням вище певної величини захисні властивості покриттів погіршуються. Це пояснюється виникненням в покритті внутрішніх напружень, які виникають внаслідок усадочних явищ, різниці в коефіцієнтах лінійного розширення [4] та призводять до відриву покриття від підкладу та його руйнуванню. Для кожного покриття, в залежності від природи плівкоутворювача, складу пігментної частини та її співвідношення з плівкоутворювачем, кількістю шарів (смуг), вигляду захисної поверхні існує розрахункова товщина, при якій покриття приймає ефективну захисну дію та має високі показники адгезії. Між міцністю зчеплення (адгезією) покриття з поверхнею, ступенем її шорсткості існує прямий зв'язок: із збільшенням шорсткості істинна поверхня в порівнянні з геометричною (при середньому значенні нерівностей 25 мкм, ГОСТ 2789-73\*) збільшується у 20 разів, що призводить до підвищення міцності при зчепленні (адгезії) за рахунок збільшення площі контактів поміж поверхнею та покриттям. Збільшення шорсткості металевої поверхні та високого ступеню її чистоти можливо досягти за рахунок використання піскоструменевої обробки. Згідно даних [2] встановлена залежність між ступенем шорсткості та гранулометричним складом абразиву — кварцового піску. За допомогою профілометра моделі 201 визначена шорсткість сталених пластин, які очищувались за допомогою обдування піском різної крупності зерен. Із отриманих профілограф (рис. 1) видно, що зі збільшенням розміру зерен піску ступінь шорсткості підвищується. Однак, при розмірі зерен 2-3 мм максимальна різниця поміж мікроступами та впадинами (рис. 1, кр. 5) не перебільшує 55 мкм [2]. При використанні піску з розміром частинок 0,3 мм замість 1÷2 мм очищення сталених поверхонь прискорюється в 5 раз, а питома витрата абразиву зменшується в 4 рази [2].

Оптимальним для лакофарбових покриттів вважається величина шорсткості сталеної поверхні 30-40 мкм. Якщо на сталеній поверхні наявні окремі мікроступи висотою більше 1/3 товщини



**Рисунок 1** — Профілограми сталених поверхонь, оброблених піском при розмірах зерен, мм:  
1 —  $<0.25$ ; 2 —  $0.25 \div 0.5$ ; 3 —  $0.5 \div 1$ ; 4 —  $1 \div 2$ ; 5 —  $2 \div 3$ ; 6 —  $0.25 \div 1$ .

покриття, то покриття на цих ділянках буде ослаблене, захисні властивості знижені, і руйнування настане раніше проектного строку.

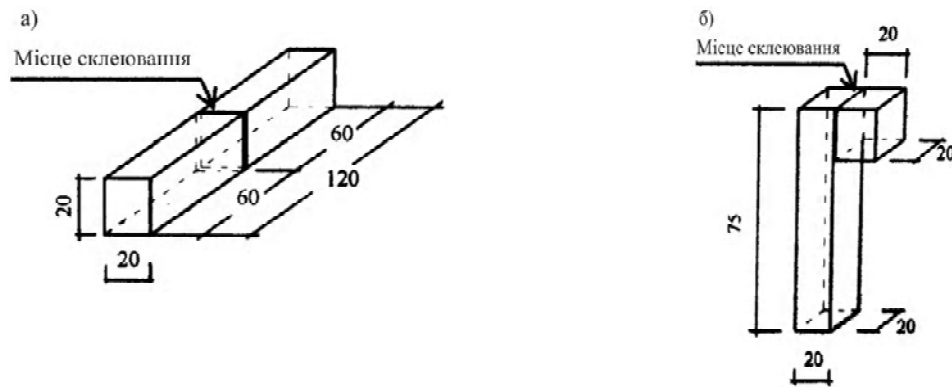
Враховуючи вище наведене та літературні дані [1, 5-8], в якості добавок-модифікаторів, які зможуть покращити адгезійні властивості антикорозійних покриттів на основі геоцементу, рекомендується використання гідросилікатів магнію (азбест, тальк), алюмосилікатів (монтморилоніт, мікросфери, каркасні цеоліти з співвідношенням окислів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$  — шабазит, морденіт, клиноптилоліт та інші), гідрослюд (вермикуліт), окислів і гідроксидів заліза, бариту, технічного вуглецю і тетраоксихромату цинку. Метою даної роботи є визначення впливу та кількості введення добавок-модифікаторів на адгезійні властивості антикорозійних покриттів на основі геоцементу складу  $(x\text{K}_2\text{O} + y\text{Na}_2\text{O}) \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , де  $x, y = \text{variable}$ ,  $z = 1-2$ ,  $n = 4-6$ ,  $m = 15-17.5$ .

Адгезію (в балах) до сталеної поверхні антикорозійних покриттів на основі геоцементу визначали за допомогою методу градкових надрізів (ГОСТ 15140-78), а адгезійну міцність, МПа — по випробуванням зразків на зсув (рис. 2, поз. а, в) та поперечний згин (рис. 2, поз. б, в) [3]. Адгезійну міцність при зсуві  $\sigma$ , МПа та адгезійну міцність при поперечному згині  $\sigma_u$ , МПа вираховували за формулами:

$$\sigma = \frac{P}{A_o} \cdot 10^{-1}, \quad \sigma_u = \frac{3P \cdot L_v}{2bh^2} \cdot 10^{-1},$$

де  $P$  — руйнівне зусилля, кг;  $A_o$  — площа адгезійного шву,  $\text{cm}^2$ ;  $L_v = 10$  см, відстань поміж опорами.

Оптимізацію геоцементу складу  $(x\text{K}_2\text{O} + y\text{Na}_2\text{O}) \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  проводили за допомогою 2-ох факторного трирівневого методу планування експерименту [9]. В якості варійованих факторів використали термоактивований азбест ( $X_1$ ) та дрібнодисперсний порошок оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $X_2$ ), зміни яких наведені в табл. 1, а вихідні параметри — в табл. 2. Вихідні параметри антикорозійних композицій, які досліджувались, повинні бути не менші, ніж у зразків контрольного складу геоцементу.



**Рисунок 2** – Форма та розміри зразків для випробувань адгезійної міцності геоцементних композицій:  
а – адгезійна міцність при поперечному згині; б – адгезійна міцність при зсуві.

**Таблиця 1** – Параметри оптимізації

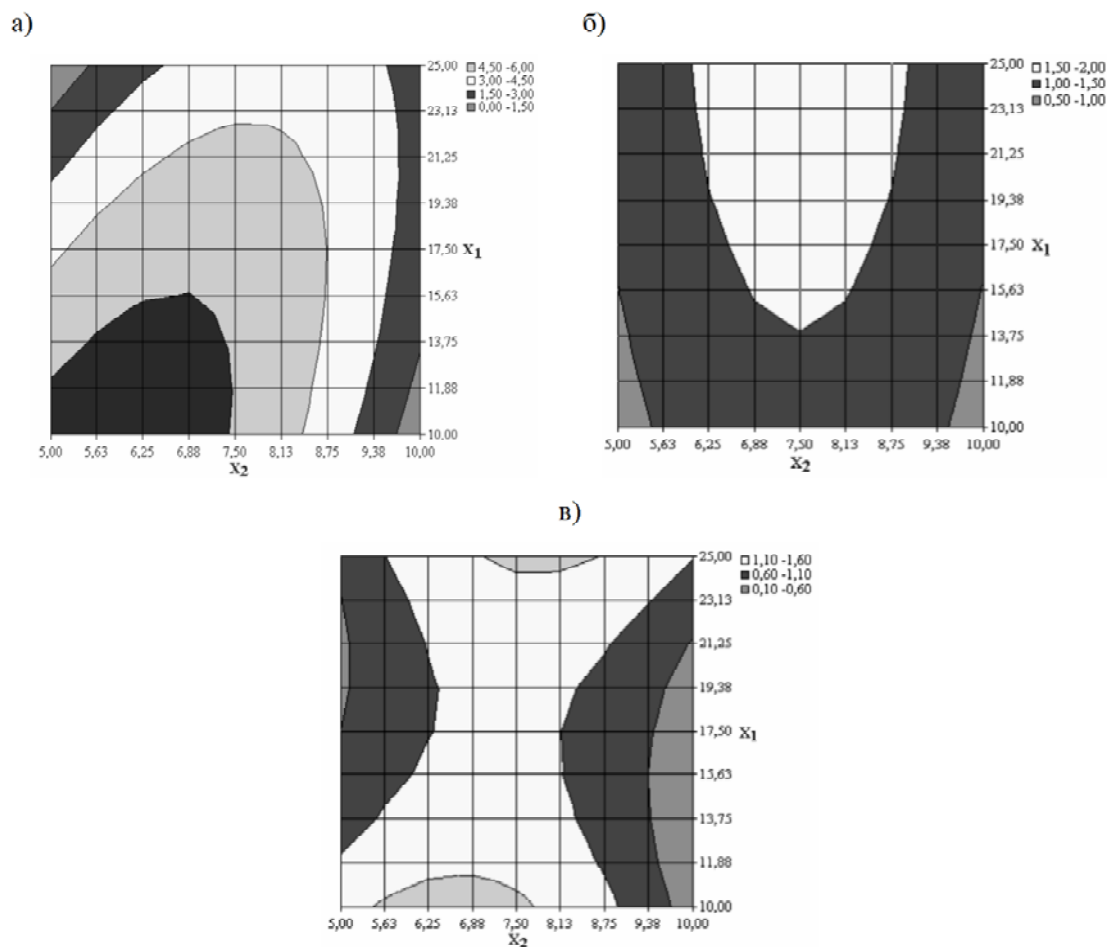
Фактори, вигляд		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	верхній +1	середній 0	нижній -1	
ТА, %	$X_1$	25	17,5	10	7,5
$Fe_2O_3$ , %	$X_2$	10	7,5	5	2,5

**Таблиця 2** – Матриця планування експерименту

Точки плану	Фактори, вигляд				Адгезія		
	кодований		натуральний		МГН, бал	АМпС, МПа	АМпПЗ, МПа
	$X_1$	$X_2$	ТА, %	$Fe_2O_3$ , %			
1	+	+	25	10	1	0,25	1,0
2	+	-	25	5	1	0,49	0,5
3	-	+	10	10	1	0,12	0,5
4	-	-	10	5	1	8,32	1,5
5	+	0	25	7,5	2	5,93	2,0
6	-	0	10	7,5	1	4,66	1,5
7	0	+	17,5	10	1	4,93	0,25
8	0	-	17,5	5	1	2,43	0,75
9	0	0	17,5	7,5	2	5,84	1,25
10	0	0	17,5	7,5	1	4,35	0,9
11	0	0	17,5	7,5	2	3,85	1,0
К	-	-	-	-	1	0,5	1,5

**Примітка:** МГР – метод градкових надрізів; АМпЗ – адгезійна міцність при зсуві; АМпПЗ – адгезійна міцність при поперечному згині; К – контрольний склад геоцементу без добавок модифікаторів

В результаті математичної обробки експериментальних даних отримані рівняння регресії і побудовані діаграми впливу варійованих факторів на адгезійні властивості геоцементу (рис. 3).



**Рисунок 3** — Вплив варійованих факторів на зміни адгезії, бал, (а), адгезійної міцності при зсуві (б) та поперечному згині (в), МПа, зразків геоцементу після 28 діб тверднення в нормальних умовах.

Аналіз рівнянь регресії показав, що вони адекватні, а варійовані фактори значимі — по критерію Фішера розрахункові параметри досліджуваних величин менше табличних.

Аналіз отриманих даних (табл. 2 і рис. 3, поз. а) показує, що введення термоактивованого азбесту (ТА) в кількості від 17,5 до 25% і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кількості 7,5% від маси метаксаоліну геоцементу призводить до погіршення його адгезії (2 бали по методу градкових надрізів) до сталльної поверхні в порівнянні з контрольним складом (1 бал). Оптимальні значення цього показника (1 бал) знаходяться у ділянці факторного простору, яка обмежена по осі  $X_1$  кількістю ТА від 13,8 до 15,63% і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кількості від 5 до 7,5% від маси метаксаоліну.

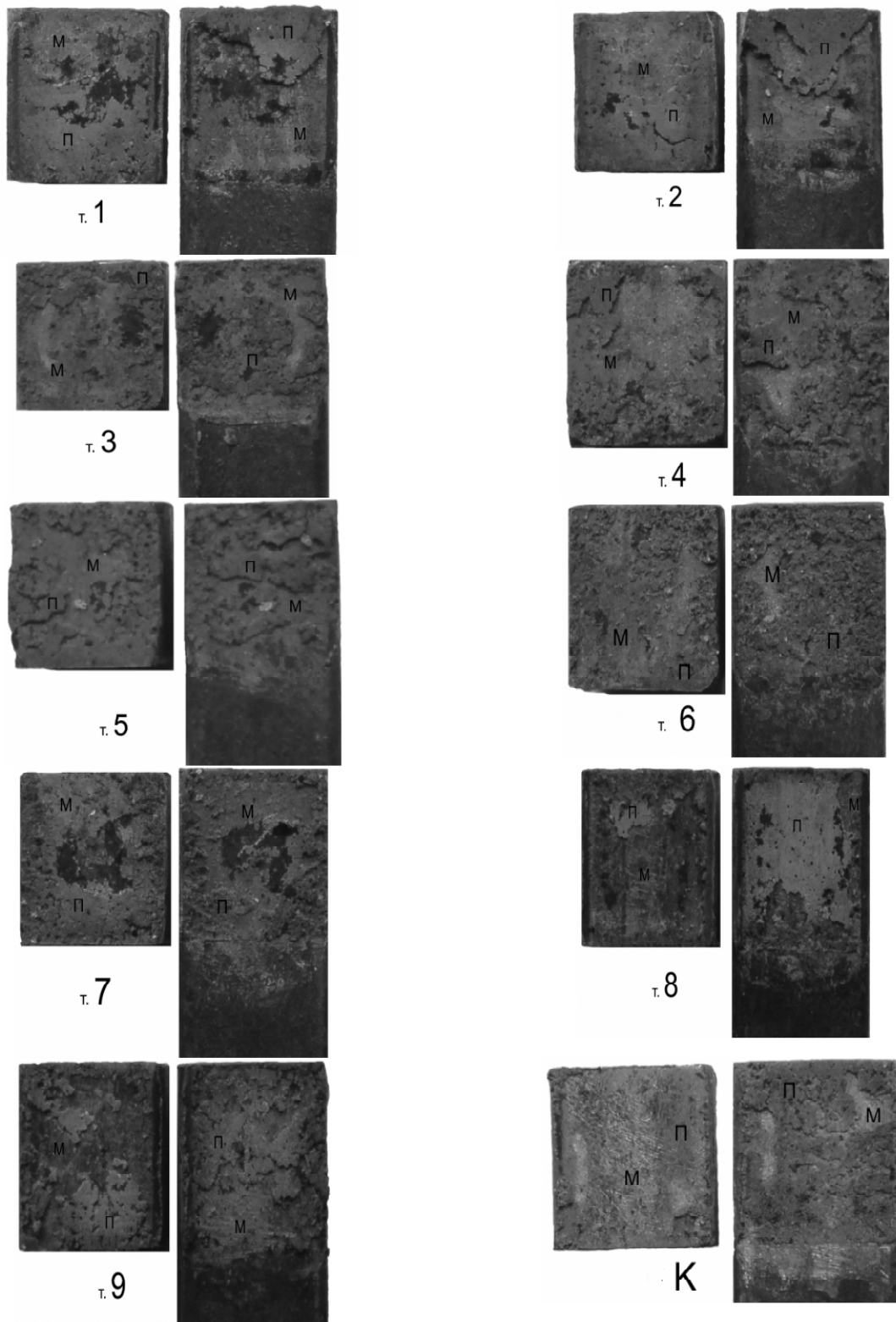
За адгезійну міцність при зсуві (рис. 3, поз. б), яка повинна бути більшою 0,5 МПа (склад геоцементу без добавок), відповідають області факторного простору, обмежені по осі  $X_1$  кількістю ТА — 10...12,8% і 23,13...25%, а по осі  $X_2$  — кількістю  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 5,0...5,5 і 9,5...10,0% від маси метаксаоліну геоцементу. При всіх інших кількостях введення добавок значення цього показника зростають від 1,5 до 6 МПа.

На значення адгезійної міцності при поперечному згині (рис. 3, поз. в), від 1,6 МПа і вище впливає сумісна дія факторів  $X_1X_2$ . Область даних значень адгезійної міцності знаходиться в центральній частині факторного простору.

Вище наведені фотографії поверхонь руйнувань з клеєних металевих зразків після випробувань геоцементу на цей показник (рис. 4) — в досліджуваних складах і в контрольному спостерігається когезійно-адгезійне руйнування покриття. Винятком є точка №8, яка містить 17,5% ТА і 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; в цьому зразку превалює адгезійний механізм руйнування, пояснення якому можливо дати тільки з врахуванням структуроутворення в даному складі геоцементу.

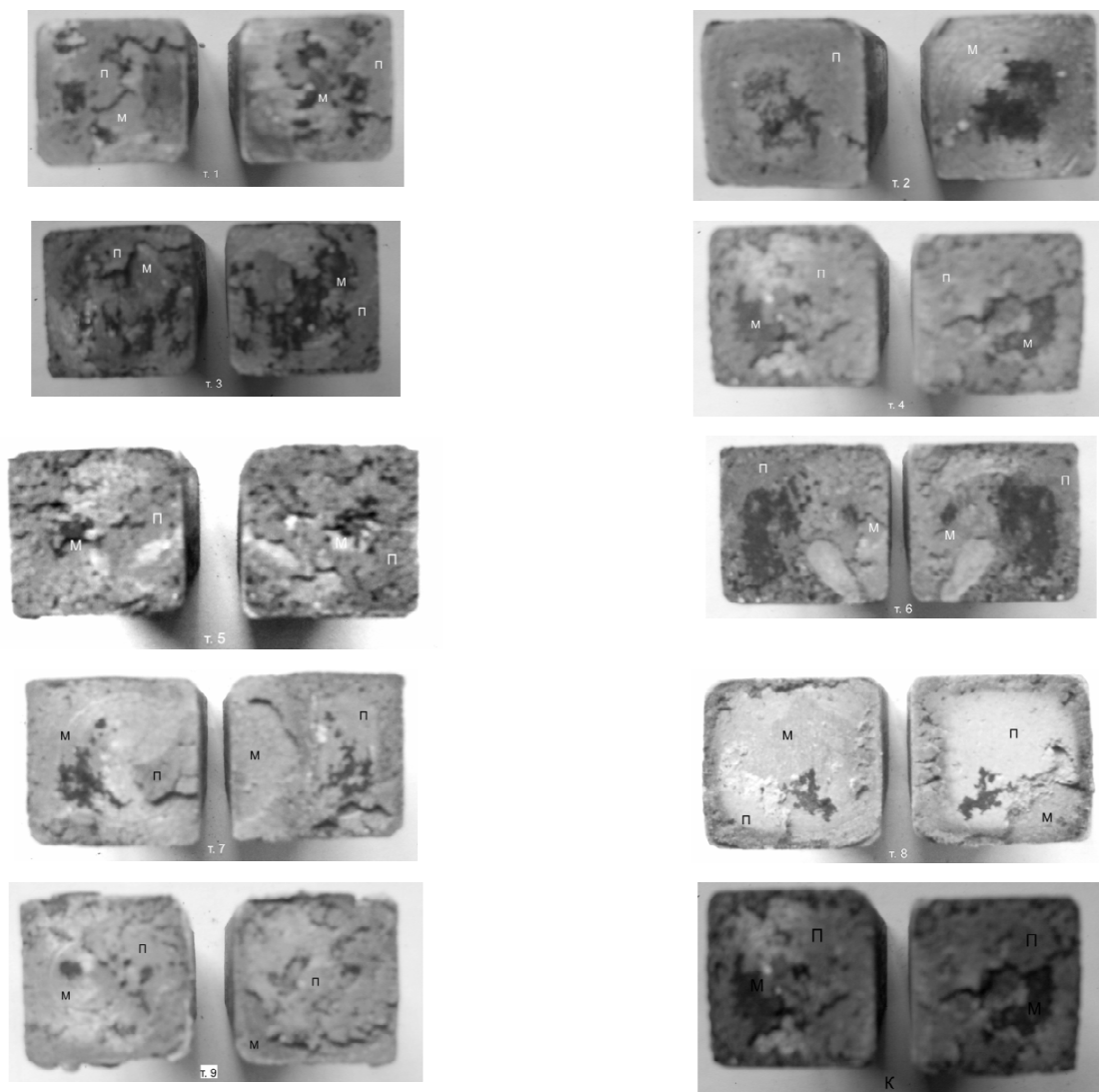
При випробуваннях адгезійної міцності модифікованого геоцементу при поперечному згині у всіх точках експерименту відмічено когезійно-адгезійне руйнування зразків покриття (рис. 5).





**Рисунок 4** — Вид поверхні руйнування зразків модифікованого геоцементу після визначень адгезійної міцності при зсуві.

Узагальнюючи результати досліджень, можна сказати наступне: по-перше, введення до складу геоцементу добавок-модифікаторів — термоактивованого азбесту в кількості від 10,6 до 15,63% і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кількості від 5 до 7,5% від маси метаксоліну геоцементу — не знижує показники адгезії, визначеної



**Рисунок 5** — Вид поверхні руйнування зразків модифікованого геоцементу після визначення адгезійної міцності при поперечному згині.

по методу градкових надрізів і адгезійної міцності при поперечному згині, та призводить до збільшення адгезійної міцності при зсуві в 4,86...16,64 рази в порівнянні з контрольним складом геоцементу; по-друге, при випробуваннях адгезійної міцності у всіх точках експерименту відмічено когезійно-адгезійне руйнування зразків покриття на основі геоцементу.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сафрончик В.И. Защита от коррозии строительных конструкций и технологического оборудования. — Л.: Стройиздат, 1988. — 255 с.
2. Справочник по клеям и клеящим мастикам в строительстве / О.Л. Фиговский, В.В., Козлов, А.Б., Шолохова и др.; Под ред. В.Г. Микульского и О.Л. Фиговского. — М.: Стройиздат, 1984. — 240 с.
3. А.Г. Воронков, В.П. Ярцев Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций. — Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2006. — 92 с.
4. Рэми Э. Неорганическая химия. — М. Наука, 1972. — Т. 2. — 375 с.
5. Материалы для конструирования защитных покрытий. Учеб. пособие / С.В. Максимов, П.Г. Комохов, В.Б. Зверев; Под редакцией С.В. Максимова. — Москва: Изд-во АСВ, 2000. — 180 с.
6. Кривенко П.В., Гузій С.Г. Расчет деформаций антикоррозионных покрытий по металлу, полученных на основе модифицированного геоцементу, и оценка их долговечности / Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. — Рівне: НУВГП. — 2009. — Вип. 18. — С. 57-63.

7. Кривенко П.В., Гузий С.Г. Защита металлоконструкций от агрессивных внешних сред композициями на основе геоцементов / Будівельні конструкції, будівлі та споруди. Сейсмостійкість будівель та споруд / Вісник ОДАБА. — Вип. 33. — Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2009. — С. 228-234
8. Кривенко П.В., Гузий С.Г., Лукаш Грич, Петр Фабиан Антикоррозионные геоцементные композиции для защиты металлоконструкций / Вісник ОДАБА. — Вип. 35. — Одеса: Місто майстрів, 2009. — С. 200-206.
9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.

**П. В. КРИВЕНКО, С. Г. ГУЗИЙ, О. И. НИЗОВЦЕВА**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ-ДОБАВОК НА**  
**АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕОЦЕМЕНТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ**  
**ПОКРЫТИЙ**

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов  
им. В.Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и  
архитектуры

Приведенные результаты по исследованию влияния модификаторов добавок на адгезионные свойства геоцементных антикоррозионных покрытий. С помощью математического планирования определено оптимальное количество введения модификаторов-добавок, которое обеспечивает его высокие адгезионные свойства к стальным поверхностям. Показано, что введение в состав геоцемента модификаторов добавок — термоактивированного асбеста в количестве от 10,6 до 15,63% и  $Fe_2O_3$  в количестве от 5 до 7,5% от массы метакалина геоцемента не снижает показателей адгезии, определенной по методу градковых надрезов и адгезионной прочности при поперечном изгибе, и приводит к увеличению адгезионной прочности при сдвиге в 4,86...16,64 раза по сравнению с контрольным составом геоцемента. Отмечено когезионно-адгезионное разрушение образцов покрытия на основе геоцемента.

**геоцемент, добавки-модификаторы, оптимизация состава, антикоррозионные покрытия, адгезия, адгезионная прочность**

**P. V. KRIENKO, S. G. GUZIY, O. I. NIZOVCEVA**  
**RESEARCH OF INFLUENCE OFF ADDITIVES-MODIFIED ON ADHESIVE**  
**PROPERTIES OF GEOCEMENT ANTICORROSIVE COVERINGS**

V.D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents, Kiev National University of Civil  
Engineering and Architecture

Results on research additives of modifiers influencing on adhesive properties of geocement anticorrosive coverings have been given. By means of mathematical introduction of additive modifiers which provides its high adhesive properties for the steel surfaces was defined. It has been shown that introduction into the cement modifiers additives thermoactivated asbestos from 10.6 to 15.63% and  $Fe_2O_3$  from 5 to 7.5% from mass of metakaolin of cement does not reduce the indexes of adhesion defined on the method of grade incisions and adhesive strength under swelling in 4.86...16.64 times in comparison with composition of geocement. Cohesive adhesive destruction of samples covering is marked on the basis of geocement.

**geocement, modifying agent, optimization composition, anticorrosive covering, adhesion, adhesive strength**

**Кривенко Павло Васильович** — директор Державного науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського і за сумісництвом професор кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: лужні в'яжучі речовини та бетони на їх основі.

**Гузій Сергій Григорович** — старший науковий співробітник відділу в'яжучих речовин і бетонів Державного науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського і за сумісництвом доцент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: лужні та лужно-земельні в'яжучі системи та матеріали на їх основі.

**Низовцева Ольга Ігорівна** — студент будівельно-технологічного факультету Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: антикорозійні покриття металевих конструкцій на основі модифікованих геоцементів.

**Кривенко Павел Васильевич** — директор Государственного научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского и по совместительству профессор кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: щелочные вяжущие материалы и бетоны на их основе.

**Гузій Сергей Григорьевич** — старший научный сотрудник отдела вяжущих и бетонов Государственного научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского и по совместительству доцент кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: щелочные и щелочно-земельные вяжущие системы и материалы на их основе.

**Низовцева Ольга Игоревна** — студентка строительного факультета Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: антикоррозионные покрытия металлических конструкций на основе модифицированных геоцементов.

**Krivenko Pavlo Vasil'evych** — Chef of the State Scientific Research Institute of Astringents and Materials named after V.D. Glukhovskogo of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture and with purity the professor of faculty of the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: alkaline astringents and concretes on their basis.

**Guriy Sergey Grigorovych** — the senior research fellow of the "Astringents and Concrete" department of the State Scientific Research Institute of Astringents and Materials named after V.D. Glukhovskogo and assistant professor as a pluralized at the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: alkaline and alkaline-ground astringents systems and materials on their basis.

**Nizovtseva Ol'ga Igoryvna** — a student of "Building - Technological Faculty of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: anticorrosive coverings of metal structures the basis of the modified geocements.

УДК 666.19; 677.522

**П. В. КРИВЕНКО, О. Н. ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ, А. Г. ГЕЛЕВЕРА, Ю. В. ФЕДОРЕНКО**  
НИИВМ Киевского национального университета строительства и архитектуры**ЩЕЛОЧНО-РЕАКЦИОННЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ В ЩЕЛОЧНЫХ БЕТОНАХ**

На модельных системах изучены процессы структурообразования, протекающие в контактной зоне "цементный камень – заполнитель". Установлено, что в зависимости от содержания в цементе и заполнителе  $Al_2O_3$ -содержащих компонентов, способных активно взаимодействовать со щелочами в присутствии реакционного  $SiO_2$ , процессы, протекающие при реакции "щелочь – заполнитель", могут быть как деструктивными, так и конструктивными. Последнее обусловлено связыванием продуктов коррозии в щелочные алюмосиликатные соединения. Это тормозит внутреннюю коррозию бетона и обеспечивает его высокую долговечность даже при использовании щелочно-активированных цементов и щелочно-реакционных заполнителей.

**реакционный кремнезем, контактная зона, активный глинозем, щелочные гидроалюмосиликаты**

**Введение.** Коррозия бетона, вызванная реакцией щелочей цемента с кремнеземом заполнителя, протекает, как правило, долго и нередко при обследовании конструкций неправильно идентифицируется, поскольку ее внешние признаки имеют сходство с процессами морозной деструкции и коррозии, вызванной агрессивной средой.

Наиболее распространенным процессом внутренней коррозии является взаимодействие соединений щелочных металлов (натрия и калия) с кремнеземом заполнителя.

В современных модифицированных бетонах высокое содержание щелочей обусловлено, во-первых, применением цементов с повышенным содержанием оксидов натрия и калия. Повышение количества оксидов натрия и калия в цементах является следствием высокой степени очистки газов, отходящих из цементных печей и возврата цементной пыли в технологический процесс. Содержание щелочей в цементах (по  $Na_2O$ ) изменяется от 1 до 2%. Во-вторых, все большее распространение и применение получает обширный класс щелочных цементов (шлакощелочные вяжущие, щелочные портланд-, шлакопортланд-, пуццолановые цементы, геоцементные связки и т.п.), содержание щелочей в которых (по  $Na_2O$ ) находится в пределах 1,5...5% [1, 2]. В-третьих, количество щелочей в бетоне увеличивается вследствие применения химических, минеральных и органоминеральных добавок, содержащих щелочи.

В результате такого взаимодействия на поверхности контакта заполнителя с цементным камнем образуются гидратированные продукты, вызывающие деформации, снижение прочности и разрушение бетона. В этих случаях на поверхности бетона образуется сетка трещин, затем происходит полная деструкция бетона (рис. 1).

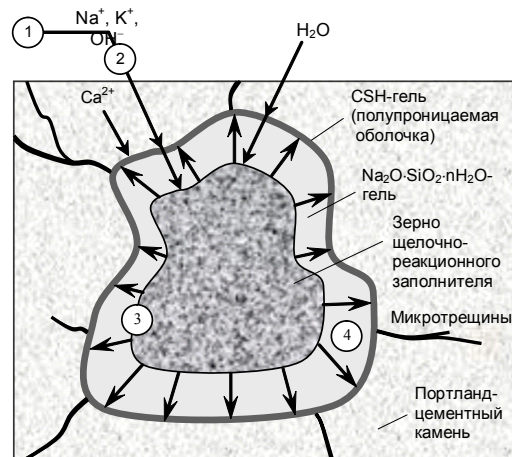
Поэтому учет только показателя прочности бетона при сжатии не является достаточным критерием для обеспечения долговечности. Одинаковый класс бетона не означает равноценную долговечность. Высокую долговечность гарантируют, в первую очередь, высокая плотность бетона, а также состав новообразований как самого цементного камня, так и новообразований в зоне контакта "заполнитель – цементный камень".

На рис. 2 показана классическая схема реакции щелочной коррозии щелочно-реакционного заполнителя с нарушением контактной зоны "заполнитель – цементный камень".

Гелевидная оболочка, за счет накопления продуктов реакции, увеличиваясь в объеме, вызывает появление в бетоне деформаций расширения и в определенных условиях может привести к разрушению конструкций. Кроме того, через гелевидную CSH-оболочку, которая играет роль полупроницаемой мембраны, к зерну заполнителя диффундируют вода и щелочь. В результате этого



**Рисунок 1** — Повреждения на бетонном элементе в результате реакции между щелочью и кремневой кислотой.



**Рисунок 2** — Схема классической деструктивной реакции "щелочь-кремниевая кислота" в портландцементном камне [3]: 1 — образование гидроксидов щелочных металлов; 2 — диффузия ионов к месту реакции; 3 — ионный обмен и ионная реакция; 4 — водопоглощение и процесс набухания.

в контактной зоне зерна с цементным камнем создается осмотическое давление, которое достигает весьма высоких значений. Так как, например, осмотическое давление геля силиката натрия может достигать до 20 МПа, а прочность бетона на растяжение составляет лишь 3...5 МПа, то это приводит к появлению микротрещин и постепенному разрушению бетона (рис. 1, 2).

Таким образом, при имеющейся проблеме особый интерес вызывает класс вяжущих веществ под названием щелочных (шлакощелочных вяжущих, щелочных портланд-, шлакопортланд-, пуццолановых цементов и др.), теоретические основы которых разработаны В. Д. Глуховским и развиты его школой и последователями [1, 2].

Благодаря качественно отличающемуся от портландцемента механизму гидратации и твердения, что, соответственно, обуславливает отличия и в фазовом составе новообразований, такие вяжущие обладают комплексом высоких физико-механических свойств [4, 5] и процессы взаимодействия среды твердеющего щелочного цементного камня с активным заполнителем значительно отличаются от процессов, которые протекают в традиционных портландцементных [6, 7]. В частности, наблюдается эффект "капсулирования" зерен коррозионно-способного заполнителя пленкой новообразований, которые замедляют, хотя и не всегда исключают полностью процесс коррозии.

В данной работе изучалась стойкость заполнителей из щелочно-реакционных пород в среде цементного камня на основе разных вяжущих, в том числе и щелочных.

Необходимость таких исследований продиктована все более широким использованием щелочных цементов и бетонов на их основе и разработкой национальных стандартов на них.

Чтобы оценить степень влияния типа цементной матрицы и различных добавок на глубину протекания взаимодействия реакционно-способного заполнителя со щелочью цементной матрицы и как это может отразиться на эксплуатационных свойствах и долговечности конструкций, и были выполнены настоящие детальные исследования.

**Сырьевые материалы и методы исследований.** При исследовании поведения реакционно-способных заполнителей, в качестве вяжущих материалов были использованы:

- портландцемент обычный М400 (ПЦ II/A-III) ( $\text{Na}_2\text{O}$ -эквивалент — 0,22%);
- портландцемент М400 (ПЦ II/A-III) с повышенным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,3%;
- шлакощелочной цемент ЦЦЕМ I с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5%;
- щелочной шлакопортландцемент ЦЦЕМ IV с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5%.

Как потенциально щелочно-реакционные были использованы природные заполнители, состав которых представлен в табл. 1.

Щелочно-реакционные заполнители использовались в виде мелкого гравия полифракционного состава с размером частиц 0,5...8 мм.

Для контрольных образцов как заполнитель использовался днепропетровский речной кварцевый песок с  $M_k = 1,2$ .

Таблица 1 – Состав заполнителей

Происхождение, наименование месторождения	Тип	Химический состав %										Модуль кислот- ности, $M_k$	Содер- жание стекло- фазы, %
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	др.		
Австрия Асамер (Klocher Basaltwerk)	Оливи- новая порода	44,99	15,56	2,25	–	10,53	10,42	8,98	2,42	2,4	0,10	3,06	5-7
Месторождение – Иванова долина, Закарпатской обл.	Базаль- товая порода	50,42	12,47	2,48	9,45	8,5	9,34	5,74	2,22	0,92	–	4,17	17-19
Месторождение – Сильцевское, Закарпатской обл.	Андезит- овая порода	54,16	18,03	0,43	9,39	–	8,57	4,65	1,06	2,06	–	5,46	39-41

В качестве Na<sub>2</sub>O – эквивалента использовалась сода кальцинированная безводная, которая вводилась в состав цемента в сухом виде при совместном помоле компонентов.

В качестве активной минеральной добавки использовался метакраин.

Приготовление всех композиций, независимо от типа вяжущего, выполнялось путем затворения их водой.

Образцы изготавливались в виде балочек 4×4×16 см для испытания на прочность при сжатии и на изгиб и в виде призм 2,5×2,5×28,5 см с медными реперами для контроля деформаций. Состав образцов "цемент : заполнитель" – 1:3. Образцы через 2 суток вынимались из форм и размещались для дальнейшего твердения в соответствующие условия. На образцах, предназначенных для контроля деформаций, предварительно фиксировался базовый замер. Измерение деформаций выполнялось на приборе с индикатором часового типа с ценой делений 0,01 мм.

Условия твердения образцов – долговременная тепловлажностная обработка в течение 28 суток ( $t = 70^\circ \text{C}$ ,  $W = 100\%$ ) – ускорена методика [8] с испытанием через 14 и 28 суток.

Контактная зона исследовалась с использованием цифрового микроскопа. Для исследования контактной зоны изготавливались шлифы из образцов.

**Результаты исследований.** В соответствии с ускоренной методикой [8], используемой в настоящих исследованиях, проверяемые заполнители классифицируются через 28 суток непрерывной тепловой обработки относительно пригодности для бетонов следующим образом: а) расширение до 1,5 мм/м – заполнитель не реактивный (нет необходимости последующих испытаний); б) расширение между 1,5...2,0 мм/м – заполнитель потенциально реактивный к щелочи (надо выполнить исследования по уменьшению влияния реакционного кремнезема); в) расширение более 2,0 мм/м – заполнитель реактивный к щелочи и непригоден для использования в бетоне (рекомендуется использование альтернативных заполнителей).

На рис. 3-9 представлены результаты исследований композиций с щелочно-реакционными заполнителями на основе разных вяжущих по ускоренной методике, в соответствии с которой образцы после распалубки подвергались долговременной тепловлажностной обработке в течение 28 суток ( $t = 70^\circ \text{C}$ ,  $W = 100\%$ ) с испытанием через 14 и 28 суток. Для уменьшения влияния деструктивных процессов в контактной зоне в состав цементов вводилась добавка метакраина в количестве 15%.

**Композиции на основе портландцементов.** Как видно из рис. 3, наличие в вяжущем веществе допустимого количества щелочи ( $\text{Na}_2\text{O} \leq 0,6\%$ ) не является опасным. В соответствии с базовым измерением, расширение вообще отсутствует во всех образцах. Необходимости использования технологических приемов или введения регулирующих добавок нет.

Как следует из рис. 4 и рис. 5, а, увеличение присутствия в портландцементе Na<sub>2</sub>O до 1,3% активизирует деструктивные процессы в контактной зоне и в случае использования андезитовой породы приводит к критическому расширению свыше 2,0 мм/м (+2,43 мм/м). На микрофотографии явственно видны продукты коррозии в контактной зоне (рис. 5, а). Расширение всех остальных составов является допустимым.

Введение добавки метакеолина делает возможным использование также и андезитовой породы (рис. 4), при этом контактная зона свободна от продуктов коррозии (рис. 5, 6).

#### Композиции на основе шлакощелочного цемента

При использовании шлакощелочного цемента (рис. 6, 7) все образцы без добавки (кроме контрольного) продемонстрировали расширение в пределах (+0,12...+0,316) мм/м, что не является критичным. Добавка метакеолина дополнительно уменьшила этот показатель до (+0,14...+0,01) мм/м (рис. 6). В контактных зонах отсутствуют продукты щелочной коррозии (рис. 7, а, б).

Причиной такого "позитивного" поведения щелочно-реакционных заполнителей при использовании шлакощелочного цемента может быть наличие в мелкодисперсном шлаке наряду с аморфным  $\text{SiO}_2$  активного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в достаточном количестве, что создает условия для синтеза щелочных цеолитоподобных гидроалюмосиликатов, представленных общей формулой  $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

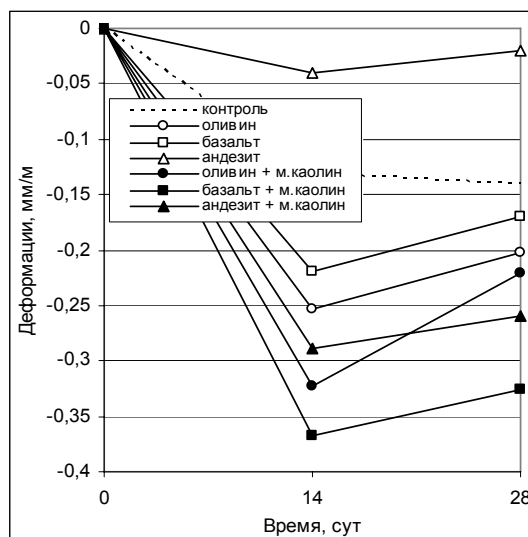
Это, во-первых, способствует связыванию избыточного количества щелочи в нерастворимые или труднорастворимые новообразования, и, во-вторых, способствует образованию вокруг зерна реакционного заполнителя практически непроницаемой и крепкой обоймы, которая предупреждает диффузию щелочных ионов к заполнителю и последующее развитие деструктивных процессов в контактной зоне "цементный камень – щелочно-реакционный заполнитель". А также способствует повышению адгезии между цементным камнем и заполнителем.

Введение добавки активного глинозема в виде метакеолина только усиливает этот эффект (рис. 6, 7, б).

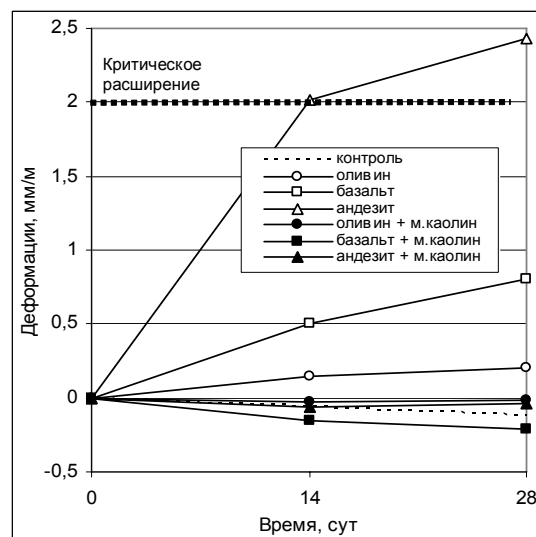
#### Композиции на основе щелочного шлакопортландцемента

Картина поведения щелочно-реакционных заполнителей в композициях на щелочном шлакопортландцементе (рис. 8, 9) в чем-то похожа на поведение этих заполнителей в присутствии портландцемента с повышенным количеством  $\text{Na}_2\text{O}$  (рис. 4, 5), но с более высокими показателями расширения. Здесь опять наибольшее расширение продемонстрировал образец с андезитовым заполнителем без добавки (+2,91) мм/м, что гораздо выше предельно допустимого уровня. Образцы с другими проверяемыми заполнителями продемонстрировали расширение в пределах (+0,36...+0,947) мм/м.

Такая чувствительность андезитового заполнителя может быть объяснена присутствием в обоих случаях в композициях кроме ионов  $\text{Na}^+$  еще и ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в достаточно большом количестве и наиболее высоким содержанием в андезитовом заполнителе активного кремнезема — около 40% (см. табл. 1).

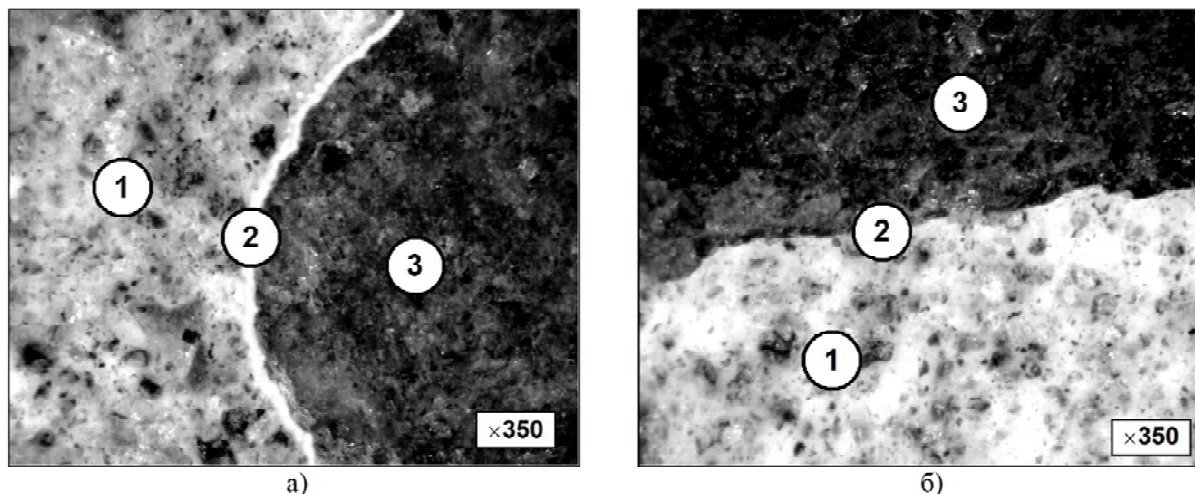


**Рисунок 3** — Деформации композиций с щелочно-реакционным заполнителем. Вяжущее вещество — портландцемент обычный М400 (ПЦ П/А-III) с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,22%.  $T = 70^\circ \text{C}$ .

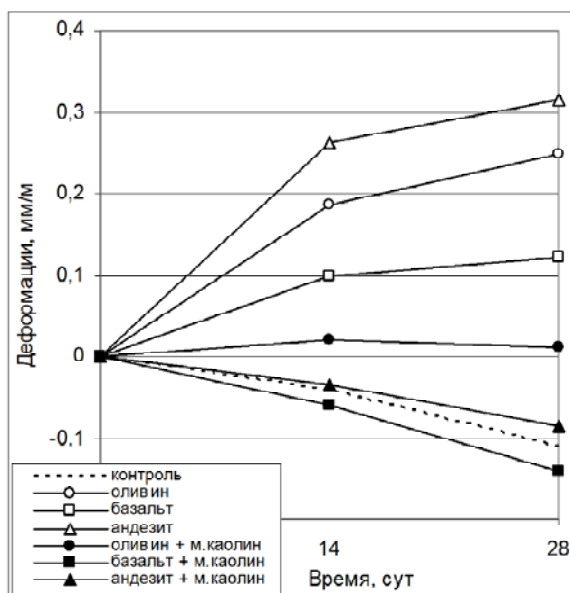


**Рисунок 4** — Деформации композиций с щелочно-реакционным заполнителем. Вяжущее вещество — портландцемент с повышенным содержанием щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,3%).  $T = 70^\circ \text{C}$ .



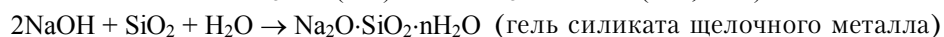
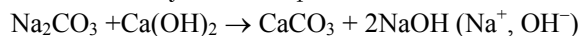


**Рисунок 5** — Состояние контактной зоны "андезит — цементный камень" при использовании портландцемента с повышенным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,3%: а) без добавки; б) с добавкой метакаолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный.

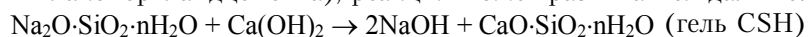


**Рисунок 6** — Деформации композиций с щелочно-реакционным заполнителем. Вяжущее вещество — шлакощелочной цемент с содержанием щелочи  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5%.  $T = 70^\circ\text{C}$ .

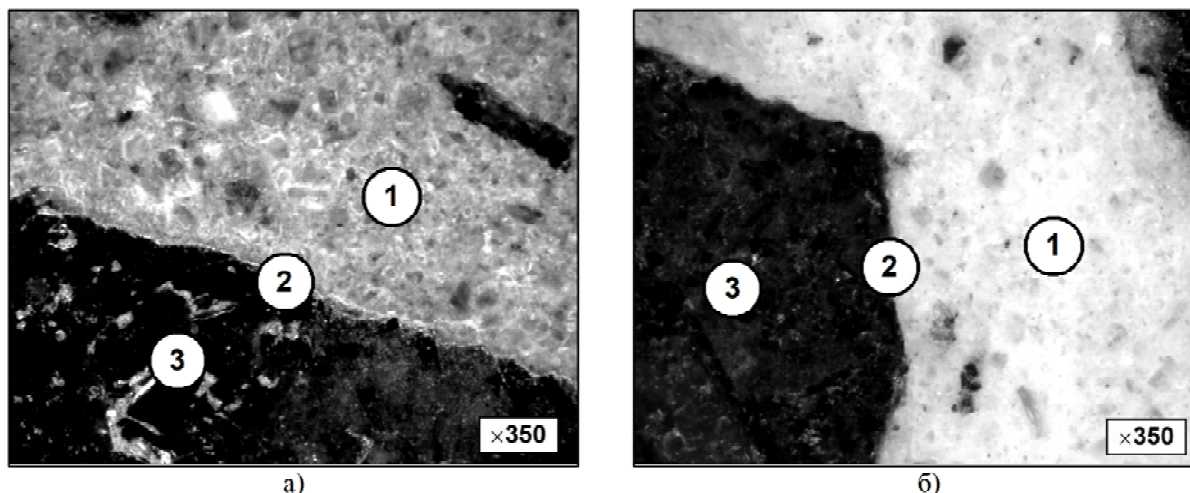
В нашем случае, то есть при использовании в качестве щелочного компонента соды, реакции в контактной зоне могут развиваться следующим образом:



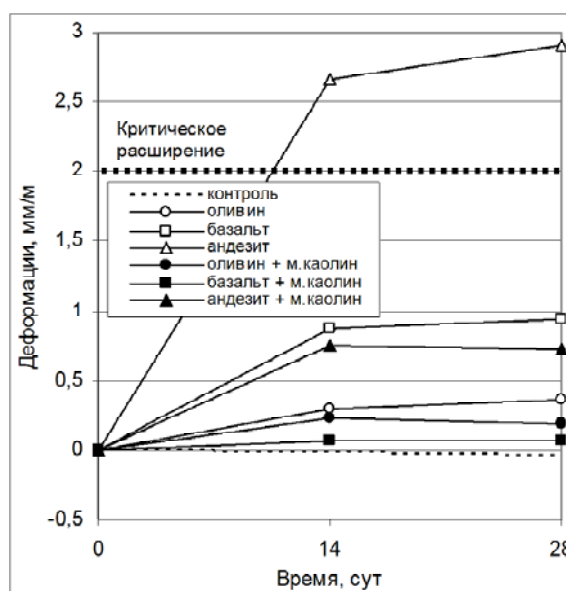
При наличии достаточного количества кроме натрия еще и кальция (то есть при использовании портландцемента и шлакопортландцемента), реакция может развиваться дальше:



Сам по себе гель силиката щелочного металла не в состоянии самостоятельно создавать давление расширения. Он только нарушает контакт "цементный камень — заполнитель", что само по себе неприятно, но еще не является катастрофичным. Но наличие кальция способствует синтезу плотного гелеобразного гидросиликата кальция (CSH), который находится во внешней зоне реакции и играет роль полупроницаемой мембраны, пропускающей к месту реакции новые порции воды, ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ , но препятствующей отведению продуктов реакции и тем самым приводящей к нарастанию давления в контактной зоне "цементный камень — щелочно-реакционный заполнитель" (см. рис. 2).



**Рисунок 7** — Состояние контактной зоны "андезит — цементный камень" при использовании шлакощелочного цемента с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5%: а) без добавки; б) с добавкой метакеолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный.



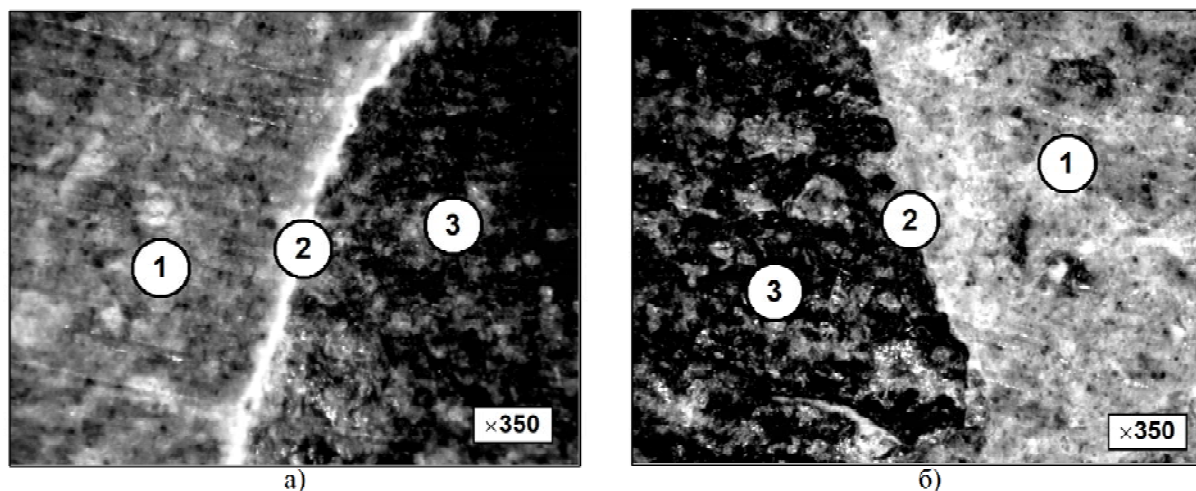
**Рисунок 8** — Деформации композиций с щелочно-реакционным заполнителем. Вязущее вещество — щелочной шлакопортландцемент с содержанием щелочи  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5%. Соотношение "клинкер:шлак" — 40:60.  $T = 70^\circ \text{C}$

Кроме того, в конце реакции высвобождается щелочь, которая принимает участие в разрушении более глубоких слоев зерна реакционного заполнителя. Поэтому, в конечном счете, имеющееся количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  может быть, в некоторой степени, ограничивающим фактором для угасания реакции. Это может дать объяснение причинам более разрушительного деструктивного эффекта в присутствии избыточного количества не только ионов  $\text{Na}^+$ , но еще и  $\text{Ca}^{2+}$  в сравнении с действием только ионов  $\text{Na}^+$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что образование в контактной зоне силикатного геля щелочного или щелочноземельного металла по отдельности не может создать разрушительное давление и деградацию контактной зоны. Опасность составляют только одновременное присутствие этих новообразований и их совместное действие.

Присутствие добавки метакеолина снизило расширение образцов с андезитовым заполнителем с опасного (+2,91) мм/м до допустимого значения (+0,719) мм/м (рис. 8). Расширение других образцов с добавкой метакеолина было незначительным и находилось в пределах (+0,063...+0,193) мм/м.

Схема реакции "щелочь — кремниевая кислота" с "положительным эффектом коррозии" в щелочном цементном камне представлена на рис. 10.

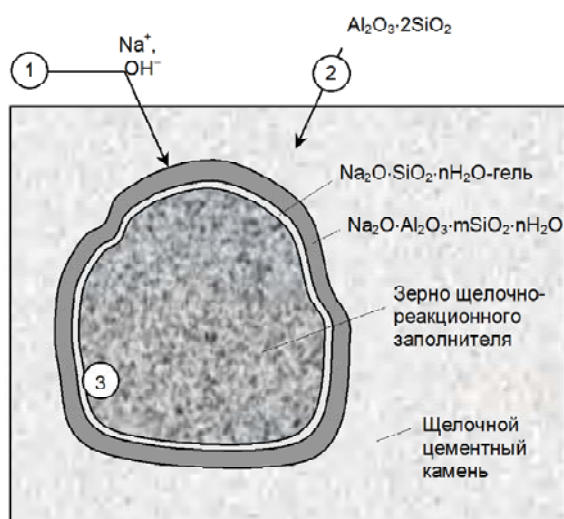


**Рисунок 9** — Состояние контактной зоны "андезит — цементный камень" при использовании щелочного шлакопортландцемента с содержанием  $\text{Na}_2\text{O} - 2,5\%$ : а) без добавки; б) с добавкой метакеолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный.

Активный глинозем может попадать в щелочную вяжущую композицию с активными минеральными веществами типа доменного гранулированного шлака, зол-уноса, добавки метакеолина.

Из схемы (рис. 10) видно, что гель щелочного металла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -гель), который образуется в результате реакции щелочи с щелочно-реакционным заполнителем, является промежуточным веществом и расходным материалом для синтеза цеолитоподобной ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) плотной, крепкой и непроницаемой обоймы вокруг заполнителя, которая прекращает последующее развитие деструктивной реакции.

Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность использования щелочно-реакционных заполнителей в щелочно-активированных цементах и продемонстрирована эффективность введения в композиции на основе щелочных вяжущих систем активного глинозема в виде метакеолина, что позволяет эффективно управлять структурообразованием в контактной зоне "цементный камень — щелочно-реакционный заполнитель", снижая деформации расширения до безопасного уровня или полностью их устраняя. Тем самым обеспечивается надежность и долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций на их основе.



**Рисунок 10** — Схема реакции "щелочь — кремниевая кислота" с позитивным эффектом коррозии в щелочном цементном камне: 1 — диффузия ионов к месту реакции из раствора щелочного компонента; 2 — добавка метакеолина; 3 — ионный обмен и ионная реакция.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глуховський В.Д. Грунтосиликати. / В.Д. Глуховський — Киев: Госстройиздат УССР, 1959. — 127 с.
2. Глуховський В.Д., Щелочные и щелчно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / В.Д. Глуховський, П.В. Кривенко и др. — Киев: вища школа, 1979. — 232 с.
3. Stark J, Wicht B. Durability of Dauerhaftigkeit von Beton. — Weimar, 1995. — 301 p.
4. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. — Киев: Строитель, 1992. — 192 с.
5. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К. Долговечность шлакощелочного бетона. / П.В.Кривенко, Е.К.Пушкарева — Киев: Строитель, 1993. — 224 с.
6. Krivenko P.V., Mhitarayan N.M., Chirkova V.V., Zgardan E.P. Durability of alkaline portland cement concretes made with alkali — reactive aggregates/Fourth CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Sydney, Australia, August — 17-22, 1997.
7. Krivenko P.V., Gelevera A.G., Petropavlovsky O.N., Kavalerova E.S. Role of metakaolin additive on structure formation in the interfacial transition zone "Cement — Alkali-susceptible aggregate"/ Proceedings of International Symposium "Non-Traditional Cement and Concrete II"/Brno University of Technology & ZPSV Uhersky Ostroh, a.s., Brno, Czech Republic, June 14-16, 2005, 83-95.
8. Stark J. Alkali-Kieselsaeure-Reaktion, Bauhaus-Universitaet, Weimar, Deutschland, 2008.

П. В. КРИВЕНКО, О. М. ПЕТРОПАВЛОВСЬКИЙ, О. Г. ГЕЛЕВЕРА,  
Ю. В. ФЕДОРЕНКО

### ЛУЖНО-РЕАКЦІЙНІ ЗАПОВНЮВАЧІ В ЛУЖНИХ БЕТОНАХ

Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури

На модельних системах вивчені процеси структуроутворення, що протікають в контактній зоні "цементний камінь — заповнювач". Встановлено, що залежно від вмісту в цементі і заповнювачі  $Al_2O_3$ -вміщуючих компонентів, здатних активно взаємодіяти з лугами у присутності реакційного  $SiO_2$ , процеси, що протікають при реакції "луг — заповнювач", можуть бути як деструктивними, так і конструктивними. Останнє обумовлене зв'язуванням продуктів корозії в лужні алюмосилікатні сполуки. Це гальмує внутрішню корозію бетону і забезпечує його високу довговічність навіть при використанні лужно-активованих цементів і лужно-реакційних заповнювачів.

**реакційний кремнезем, контактна зона, активний глинозем, лужні гідроалюмосилікати**

P. V. KRIVENKO, O. N. PETROPAVLOVSKIY, A. G. GELEVERA, YU. V. FEDORENKO  
ALKALINE-REACTIONARY FILLERS IN ALKALINE CONCRETES

Research Institute astringents and materials of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

On the model system processes of structure formation have been studied taking place in a contact area "cement stone-filler". It is established that in dependence on content in cement and filler of  $Al_2O_3$ -containing components capable actively interact with alkalis in the presence of reactionary  $SiO_2$ -processes taking place in reaction "alkali  $SiO_2$ - filler", can be both destructive and structural. The latter stipulated by birding corrosion products into alkaline aluminasilicacombinations. It brakes internal corrosion and provides its high lasting even if using of alkaline-activated cements and alkaline-reactionary fillers.

**reactionary silica, contact area, active alumina, alkaline hydroaluminosilicates**

**Кривенко Павло Васильович** — доктор технічних наук, професор, директор Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фундаментальні дослідження закономірностей прояву в'яжучих властивостей мінеральними системами лужного і лужноземельного алюмосилікатного складу; створення нового класу цементів і в'яжучих для підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів на їх основі, зменшення енерговитрат на їх виробництво і поліпшення навколишнього середовища.

**Петропавловський Олег Миколайович** — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділом в'яжучих та бетонів Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фундаментальні дослідження та впровадження у виробництво нового покоління лужних цементів та бетонів на їх основі.

**Гелевера Олександр Григорович** — кандидат технічних наук, професор кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фундаментальні

дослідження та впровадження у виробництво лужних цементів та бетонів нового покоління, дослідження контактної зони "цементний камінь-заповнювач" як основи довговічності бетонів.

**Федоренко Юрій Віталійович** — аспірант Науково-дослідного інституту в'язучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка методів підвищення довговічності бетонів на лужно-реакційних заповнювачах.

**Кривенко Павел Васильевич** — доктор технических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: фундаментальные исследования закономерностей проявления вяжущих свойств минеральными системами щелочного и щелочноземельного алюмосиликатного состава; создание нового класса цементов и вяжущих для повышения эксплуатационных характеристик материалов на их основе, уменьшение энергозатрат на их производство и улучшение окружающей среды.

**Петропавловский Олег Николаевич** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом вяжущих и бетонов Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: фундаментальные исследования и внедрение в производство нового поколения щелочных цементов и бетонов на их основе.

**Гелевера Александр Григорьевич** — кандидат технических наук, профессор кафедры технологии строительных конструкций и изделий Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: фундаментальные исследования и внедрение в производство щелочных цементов и бетонов нового поколения, исследование контактной зоны "цементный камень-заполнитель" как основы долговечности бетонов.

**Федоренко Юрий Витальевич** — аспирант Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка методов повышения долговечности бетонов на щелочно-реакционных заполнителях.

**Krivenko Pavlo Vasil'evych** — doctor of engineering sciences professor, director of the Research Institute of astringents and materials of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fundamental researches of regularities of exposing astringents properties the by means of mineral systems of alkaline-ground alumina-silicate composition; creation of new cements class and astringents enhancing operating features of materials on their basis, decreasing of power expenses for their production and improvement of environment.

**Petropavlovskiy Oleg Mykolayovych** — candidate of engineering sciences senior research fellow the manager department of astringents and concretes of the Research Institute of astringents and materials of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fundamental researches and introduction into manufacturing of new generation of alkaline cements and concretes on their basis.

**Gelevera Olexander Grigorovych** — doctor of engineering sciences professor, of Technology of building, construction and wares Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture Scientific interests: fundamental researches and introduction into manufacturing of alkaline cements and concretes of new generation researches of contact area cement stone-filler as the bases of concrete lasting.

**Fedorenko Yuriy Vitalievych** — a past graduate student of the Research Institute of astringents and materials the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests elaboration of methods of lasting enhancing of concretes alkaline-reactionary fillers.

УДК 691.16:665.7.035.6

**А. С. ЛАПЧЕНКО**

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

## **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЯЖУЩЕГО НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТОПОЛИМЕРБЕТОНОВ И АСФАЛЬТОБЕТОНОВ**

В статье рассмотрены физико-механические и реологические свойства асфальтополимербетонов и асфальтобетонов от количества вяжущего. Показано, что содержание вяжущего зависит не только от особенностей формирования его адсорбционно-сольватных слоев на поверхности каменных материалов, но и от консистенции вяжущего, температуры испытания органобетона. Установлено, что для дорог первой категории с интенсивным движением транспорта нецелесообразно применение асфальтополимербетонов с содержанием вяжущего ниже оптимального, поскольку в таком случае снижается не только усталостная прочность, но и водоустойчивость асфальтополимербетона.

**битум, полимер, асфальтополимербетон, комплексный модуль упругости, напряжение, вяжущее, температура**

**Введение.** На качество бетонов на основе битумных вяжущих влияют технологические (температура уплотнения асфальтобетонной смеси, уплотняющее давление) и структурные факторы. Последние зависят не только от свойств минеральных составляющих и битумного вяжущего, но и от их количества.

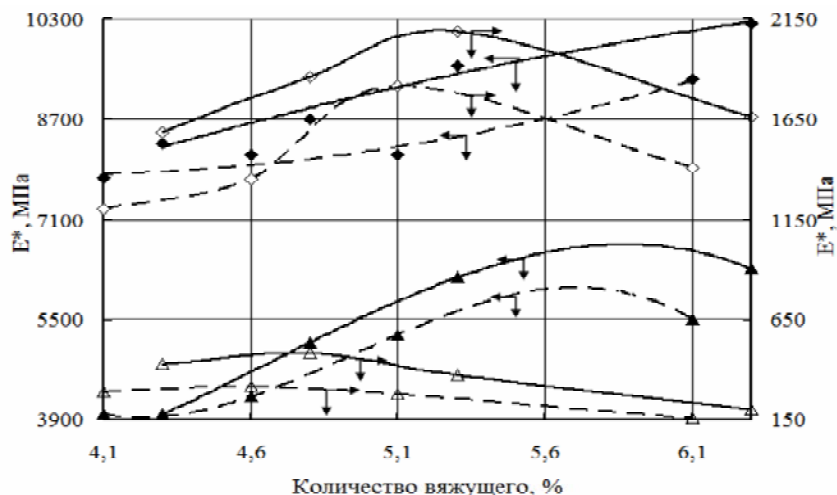
**Анализ литературы.** Содержание вяжущего зависит не только от особенностей формирования его адсорбционно-сольватных слоев на поверхности каменных материалов, но и от консистенции вяжущего, температуры испытания органобетона [1, 2, 3]. Изменяя количество вяжущего для приготовления асфальтополимербетонной смеси, можно влиять на работоспособность асфальтополимербетона. Однако до настоящего времени остается практически не изученным вопрос о том, какое влияние оказывает содержание вяжущего на характер изменения реологических показателей асфальтополимербетона.

**Экспериментальные исследования.** Для исследования были приняты мелкозернистые асфальтобетоны и асфальтополимербетоны типа Б. Содержание вяжущего было следующим: БНД 90/130 — 4,1%, 4,6%, 5,1%, 6,1% и БНД 90/130 + 3% Кратона Д 1101 — 4,3%, 4,8%, 5,3%, 6,3%. Реологические исследования проводились на вибростенде ХАДИ по методике, описанной в [4].

Зависимости комплексного модуля упругости асфальтополимербетона и асфальтобетона от количества вяжущего при разных температурах, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о следующем: при температуре минус 20° С значение комплексного модуля упругости обоих органобетонов с повышением количества вяжущего незначительно увеличивается, но максимума модулей упругости, в пределах принятого, содержания вяжущего не обнаруживается. Это объясняется тем, что при увеличении содержания вяжущего в его пленках уменьшается количество разрывов, увеличивается "площадь контактов", кроме того в области стеклования деформации чрезвычайно малы [5] и развиваются только в пределах контактного слоя [6], а релаксационные процессы резко замедляются [7]. Тем не менее, и в этих условиях можно ожидать появления максимума модулей упругости, но при достаточно высоком содержании вяжущего.

С повышением температуры обнаруживаются максимумы комплексного модуля упругости для обоих бетонов. Они проявляются тем четче, чем выше температура. Причины возникновения таких экстремумов, по мнению Золотарева В. А. [7], обычны: оптимальное сочетание плотности





**Рисунок 1** - Зависимости комплексного модуля упругости асфальтобетона ( — — — на БНД 90/130) и асфальтополимербетона ( — на БНД 90/130 + 3 % Кратона Д 1101) от количества вяжущего при температуре:  $\triangle$  – 50 °C;  $\diamond$  – 20 °C;  $\blacktriangle$  – 0 °C;  $\blacklozenge$  – минус 20 °C.

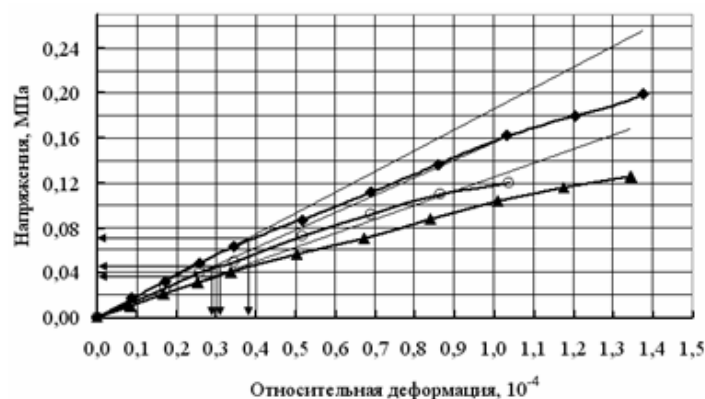
минерального остова и степени структурированности вяжущего. С повышением температуры от 0° С до 50° С максимум комплексного модуля упругости смещается в сторону меньшего содержания вяжущего от 5,9% до 4,8% для асфальтополимербетонов и от 5,8% до 4,6% для асфальтобетонов.

При положительных температурах наблюдается увеличение оптимального содержания вяжущего в асфальтополимербетоне по сравнению с асфальтобетоном, т.к. вязкость битума, модифицированного полимером, выше вязкости чистого битума. Такое изменение оптимального содержания вяжущего согласуется с результатами стандартных, механических свойств изучаемых бетонов (табл. 1). Аналогичные данные были получены и при испытании асфальтополимербетона на сдвиг [8]. По всей видимости, это связано со строением пленки вяжущего в органоминеральном материале [9, 10]: толщина структурированной пленки всегда больше в более вязких битумах, чем в менее вязких (при условии общей исходной природы битума).

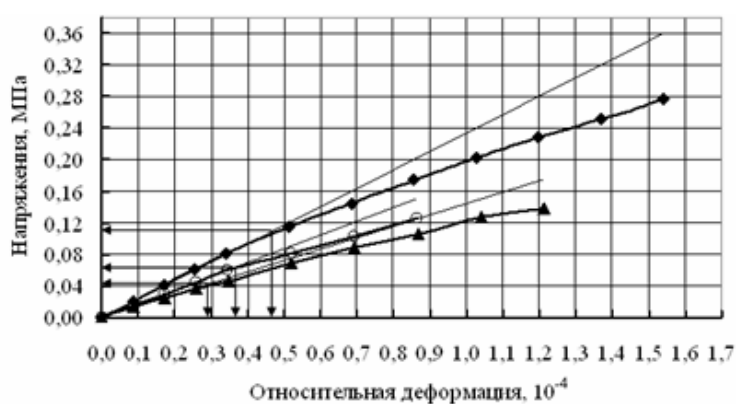
Максимум комплексного модуля упругости от количества вяжущего для асфальтополимербетонов и асфальтобетонов согласуется с данными по величине критической деформации и напряжения (рис. 2, 3, 4). Максимальное значение критической деформации, при которой асфальтополимербетон работает в линейной области при температуре + 20° С и частоте деформирования равной 0,5 Гц,

**Таблица 1** — Физико-механические свойства исследуемых бетонов

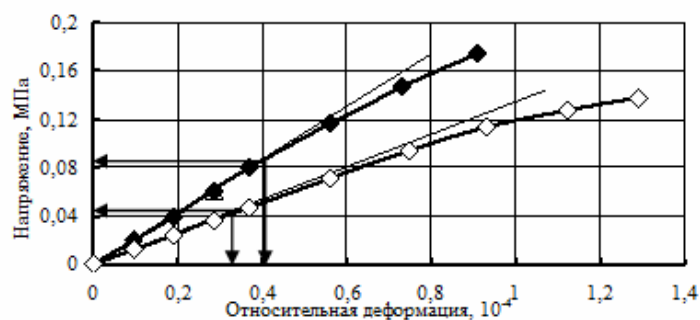
Количество вяжущего, %	$\rho_m$ , кг/м <sup>3</sup>	W, %	R <sub>20</sub> , МПа	R <sub>50</sub> , МПа	R <sub>д.л.</sub> , МПа	K <sub>в.д.</sub>
Асфальтобетон						
4,1	2327	3,57	3,94	1,53	2,68	0,68
4,6	2368	2,99	4,27	1,81	3,42	0,80
5,1	2382	1,94	3,91	1,42	3,32	0,85
6,1	2400	1,2	3,59	1,15	3,16	0,88
Асфальтополимербетон						
4,3	2338	3,31	4,55	2,05	3,41	0,75
4,8	2394	2,56	4,83	2,45	4,3	0,89
5,3	2404	1,62	4,43	2,15	4,12	0,93
6,3	2480	1,17	4,13	1,76	3,92	0,95



**Рисунок 2** — Диаграмма напряжение-деформация при температуре 20° С и частоте 0,5 Гц асфальтобетона типа Б от содержания битума БНД 90/130: ◆ — 5,1%; ○ — 6,1%; ▲ — 4,1%.



**Рисунок 3** — Диаграмма напряжение-деформация при температуре 20° С и частоте 0,5 Гц асфальтополимербетона типа Б от содержания вяжущего БНД 90/130 + 3% Кратона Д 1101: ◆ — 5,3%; ○ — 6,3%; ▲ — 4,3%.



**Рисунок 4** — Диаграмма напряжение-деформация при температуре 20° С и частоте 0,5 Гц асфальтобетона на битуме — ◇ БНД 90/130 (4,6%); и асфальтополимербетона на вяжущем — ◆ БНД 90/130 + 3% SBS (4,8%).

соответствует 5,3% битумополимера. В то же время, максимальное значение прочности при сжатии асфальтополимербетона соответствует 4,8% битумополимера (табл. 1).

Это согласуется с данными Гезенцева Л. Б. [11], из которых следует, что для длительной работы асфальтобетонного покрытия в условиях действия циклической нагрузки содержание битума в смеси должно быть даже несколько большим, чем оптимальное, определенное при сжатии образцов.

Такие процессы, согласно [6], объясняются повышением плотности системы, а также возможностью перераспределения напряжений, за счет заполнения пор вяжущим, на большее количество связей.



**ВЫВОДЫ.** Исходя из изложенного, можно сделать вывод, что для дорог с интенсивным движением транспорта (автомобильные дороги первой категории) нецелесообразно применение асфальтополимербетонов с содержанием вяжущего ниже оптимального, поскольку в таком случае снижается не только усталостная прочность, но и водоустойчивость асфальтополимербетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев И.В. Асфальтобетонные покрытия / Королев И.В., Золотарев В.А., Ступицев В.А. — Донецк: Изд. Донбасс, 1970. — 161 с.
2. Борщ И.М. Процессы структурообразования в асфальтовых материалах / Борщ И.М. // Труды МАДИ. — 1958. — Вып. 23. — С. 37-41.
3. Волков М.И. К вопросу о физико-химических основах технологии асфальтового бетона / Волков М.И., Смирнов В.М. // Труды Харьковского автомобильно-дорожного института. — 1966. — Вып. 18. — С. 3-9.
4. Золотарев В.А. Долговечность дорожных асфальтобетонов / Золотарев В.А. — Харьков: Вища школа, 1977. — 116 с.
5. Маляр В.В. Закономерности механических свойств нефтяных дорожных битумов при стекловании. дис. ... кандидата тех. наук: 05.23.05 / Маляр В.В. — Харьков, 1993. — 217 с.
6. Титарь В.С. Закономерности разрушения и долговременной прочности асфальто- и дегтебетонов. дис. ... кандидата тех. наук: 05.23.05 / Титарь В.С. — Харьков, 1982. — 252 с.
7. Золотарев В.А. Закономерности деформирования и разрушения битумов и асфальтобетонов как основа улучшения и регулирования их свойств. — дис.....докт. техн. наук. - 05.23.05 / Золотарев В.А. — Москва, 1983. — 575 с.
8. Чугуенко С.А. Сдвигоустойчивость асфальтобетонов на битумах, модифицированных полимерами: дис. кандидата тех. наук: 05.23.05 / Чугуенко С.А. — Харьков, 2006. — 185 с.
9. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны / Рыбьев И.А. — М.: Высшая школа, 1969. — 369 с.
10. Королев И.В. Дорожный теплый асфальтобетон / Королев И.В. — К.: Вища школа, 1975. — 155с.
11. Асфальтовый бетон / [Гезенцев Л.Б., Горелышев Н.В., Богуславский А.М., Королев И.В.]. — М.: Транспорт, 1985. — 350 с.

А. С. ЛАПЧЕНКО

#### ВПЛИВ ВМІСТУ В'ЯЖУЧОГО НА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТОПОЛІМЕРБЕТОНІВ І АСФАЛЬТОБЕТОНІВ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

В статті розглянуті фізико-механічні та реологічні властивості асфальтополімербетонів і асфальтобетонів від кількості в'язучого. Показано, що вміст в'язучого залежить не тільки від особливостей формування його адсорбційно-сольватних шарів на поверхні кам'яних матеріалів, але і від консистенції в'язучого, температури випробування органобетону. Встановлено, що для доріг першої категорії з інтенсивним рухом транспорту недоцільне застосування асфальтополімербетонів з вмістом в'язучого нижче за оптимальне, оскільки у такому разі знижується не тільки втомна міцність, але і водостійкість асфальтополімербетону.

**бітум, полімер, асфальтополімербетон, комплексний модуль пружності, напруження, в'язуче, температура**

A. S. LAPCHENKO

#### INFLUENCE OF ASTRINGENT CONTENT ON THE RHEOLOGICAL CHARACTERISTIC OF ASPHALT-POLYMER-CONCRETES AND ASPHALT - CONCRETES

Kharkov National Automobile Road University

In the paper the physical and mechanical and rheological properties of asphalt-polymer-concretes and asphalt — concretes from the amount of astringent have been considered. It astringent content depends not only on the features of its adsorbational and solvent layers on the surface of stone materials but also on astringent consistency temperature of test of organo concrete. It is set that for the roads of the first category with intensive trafir its unsuitable the application of asphalt-polymer-concretes with astringent content below optimum, because in this case reduces not only the durability fatigue, but the waterproof of asphalt -concretos.

**Bitumen, polymer, asphalt-polymer-concrete, complex resilient module, tension, astringent temperature**

**Лапченко Артем Сергійович** — мол. наук. співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: реологічні властивості асфальтополімербетонів при динамічному деформуванні.

**Лапченко Артем Сергеевич** — мл. науч. сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: реологические свойства асфальтополимербетонів при динамическом деформировании.

**Lapchenko Artem Sergiyovych** — the junior fellow of the "Technologies of Road Building Materials" Chair of Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: rheological properties of asphalt -concretes while dynamic deformation.

УДК 691.168: 691.163

С. В. ОКСАК

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА СВОЙСТВА БЕТОНОВ ИЗ ВЛАЖНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

В статье рассмотрена технология приготовления влажных органоминеральных смесей, позволяющих снизить затраты энергоресурсов и загрязнение окружающей среды. Определено влияние содержания воды в смеси на прочностные свойства и водоустойчивость бетонов из влажных органоминеральных смесей. Установлено, что при использовании ВОМС можно обеспечить прочностные характеристики, отвечающие предъявляемым к традиционным асфальтобетонам, однако необходимо исследовать эффект конкурирующего действия содержания воды на формирование водных и прочностных свойств бетонов из ВОМС. Повышение водоустойчивости бетонов из ВОМС возможно за счет более равномерного распределения битума в смеси, использования высококачественных ПАВ и оптимизации составов ВОМС.

**битум, вода, поверхностно-активное вещество, полимер, влажная органоминеральная смесь**

**Введение.** Для устройства покрытий автомобильных дорог в настоящее время наиболее широко используются горячие асфальтобетонные смеси. Однако приготовление таких смесей сопровождается значительным расходом топлива на нагрев и высушивание каменных материалов, что, в свою очередь, приводит к интенсивному выделению отработанных газов, состоящих из минеральной пыли, сажи, углеводородов и т.д. [1].

**Анализ литературы.** Одним из путей снижения потребления энергоресурсов и загрязнения окружающей среды является внедрение технологий производства органоминеральных смесей, содержащих в своем составе воду: эмульсионно-минеральные смеси, смеси на вспененном битуме и влажные органоминеральные смеси [2, 3]. Интерес к таким материалам возник еще в 30-х годах прошлого века [4].

Влажные органоминеральные смеси могут использоваться для устройства нижних слоев покрытия на автомобильных дорогах с высокой интенсивностью, а также для устройства верхних слоев покрытий на автомобильных дорогах III-IV категорий на территории с теплым климатом.

На кафедре технологии дорожно-строительных материалов ХНАДУ выполнены исследования по разработке технологии влажных органоминеральных смесей (ВОМС) включающих в своем составе латекс. Согласно [2, 3], свойства ВОМС зависят от влажности минеральной части при перемешивании и, особенно при уплотнении, поэтому было изучено влияние содержания воды на свойства ВОМС.

**Экспериментальные данные.** В качестве вяжущего для приготовления смеси использовался битум БНД 60/90 со следующими свойствами: глубина проникновения иглы при 25°С — 71×0,1 мм, при 0°С — 17×0,1мм; температура размягчения — 48,2°С; растяжимость при 25°С — >100 см; сцепление со стеклом при 75°С — 18%; температура хрупкости — минус 18,5°С. С целью улучшения сцепления, а также повышения пенообразования в битум вводилось поверхностно-активное вещество ПАВ в количестве 0,7%. С введением ПАВ адгезия битума возросла до 94%, а также повысилась степень вспенивания битума в 1,36 раза по сравнению с чистым битумом, что может способствовать повышению его смачивающей способности.

Для характеристики влияния содержания воды на свойства бетонов из ВОМС использовался состав асфальтобетона типа Г (гранитный отсев фр. 0-5, известняковый минеральный порошок) с добавкой

латекса в количестве 3,5% от массы битума, количество битума составляло 8% от минеральной части. Перемешивание и уплотнение смесей производилось при температуре 90° С, битум разогревался до рабочей температуры (160° С) и вводился в увлажненные каменные материалы. Это исключает необходимость затрат топлива и энергоресурсов на испарение влаги из минеральной части и ее дополнительного нагрева, что значительно снижает вредные выбросы при производстве смеси, а также замедляет старение битума, которое происходит при выдерживании готовой смеси при высокой температуре в бункере. Согласно [5], снижение температуры приготовления смеси со 160° С до 90° С градусов позволяет снизить выбросы в атмосферу более, чем в 2 раза, а затраты топлива в 30-50%.

Выполненные исследования показывают (рис. 1), что с повышением содержания воды с 3 до 7% повышается водонасыщение с 0,5 до 3,2% и соответственно снижается длительная водоустойчивость. При дальнейшем повышении содержания воды до 9% происходит некоторое снижение водонасыщения и повышении водоустойчивости.

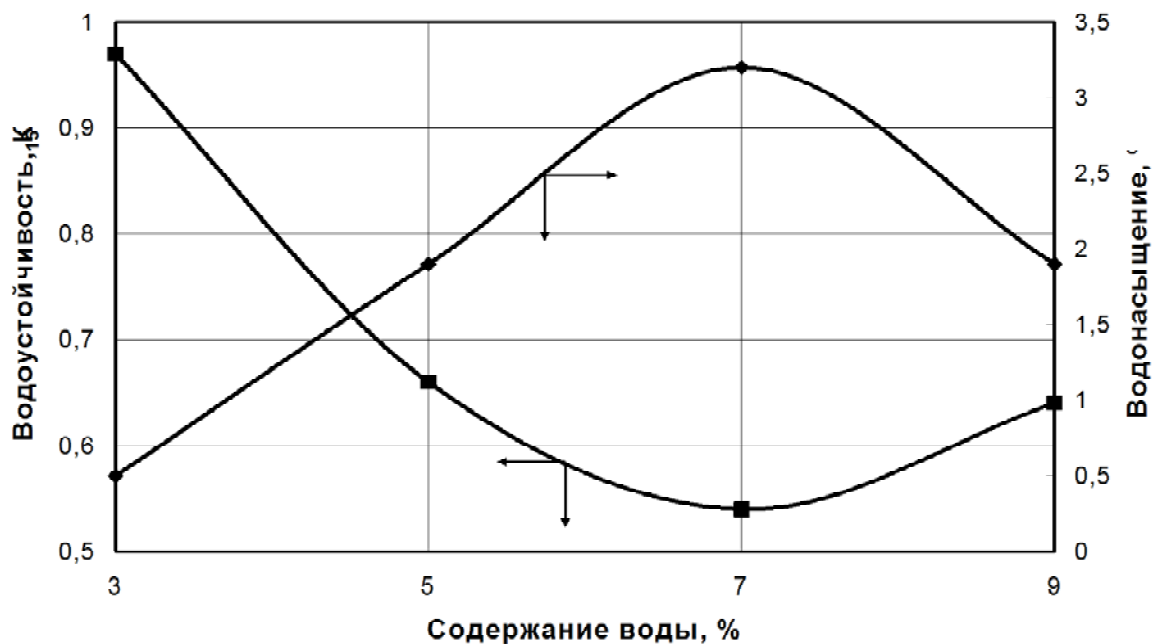
Это может объясняться тем, что для вспенивания битума необходимо до 4% воды [4], а для удовлетворительного уплотнения БОМС остаточная влажность смеси должна быть в пределах 4-6% [2, 3]. Можно предположить, что при содержании воды 3% вся вода расходуется на вспенивание битума, следовательно, уплотнение смеси происходит без остаточной влажности.

При дальнейшем увеличении содержания воды до 7% происходит ухудшение уплотнения. При 9% воды наблюдается некоторое улучшение уплотнения, так как после испарения воды, необходимой для вспенивания битума при приготовлении смеси, оставшегося количества воды достаточно для уменьшения трения и увеличения скольжения между минеральными частицами.

Влияние содержания воды на прочностные характеристики бетона из БОМС приведены на рис. 2.

С уменьшением содержания воды прочность при 20° С практически не изменяется, а прочность при 50° С снижается более интенсивно, это связано с увеличением пленки битума при уменьшении содержания воды и соответственно с уменьшением прочности бетона.

Применение ПАВ в битуме для органоминеральных смесей улучшает свойства бетонов. Так, при использовании ПАВ в смеси, содержащей 9% воды, повышается прочность бетонов при 20° С с 3,45 до 3,70 МПа и 50° С с 0,93 до 1,47 МПа. Это может объясняться повышением степени вспенивания битума, содержащего ПАВ, и, соответственно, более полного и равномерного обволакивания им каменного материала. Водоустойчивость увеличивается с 0,58 до 0,64, что является результатом увеличения адгезии самого битума. Поэтому необходимость использования адгезионных добавок во влажных органоминеральных смесях не вызывает сомнения.



**Рисунок 1** — Влияние содержания воды на водонасыщение и водоустойчивость бетона из БОМС.

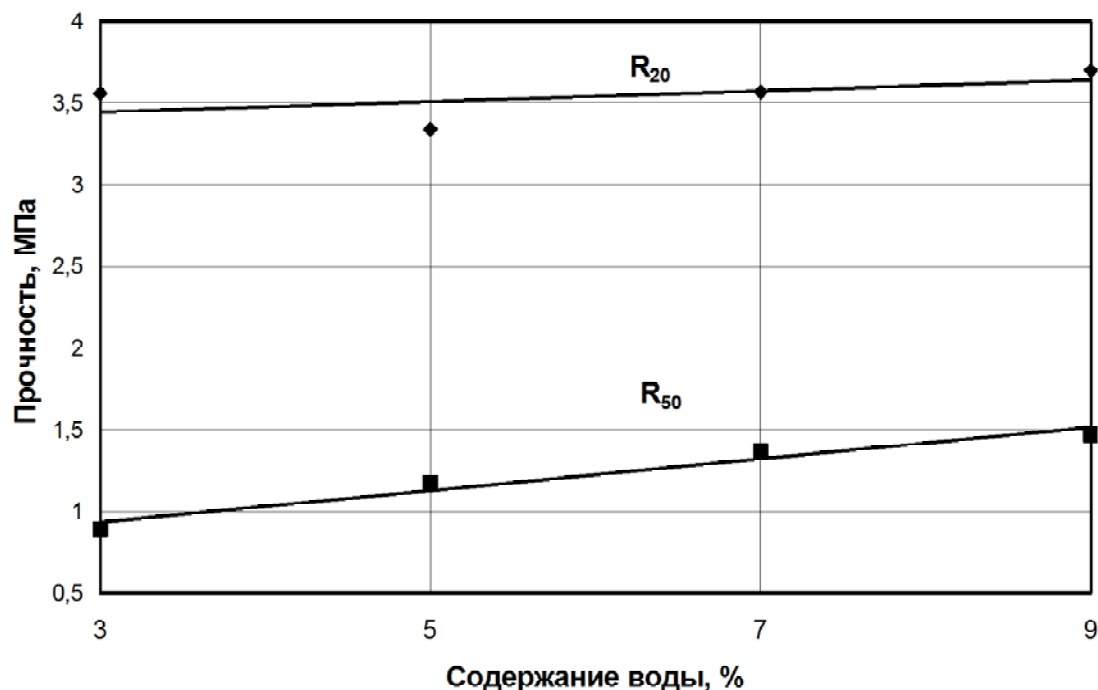


Рисунок 2 — Влияние содержания воды на прочность бетона из ВОМС.

**Выводы.** Таким образом, при использовании ВОМС, можно обеспечить прочностные характеристики, отвечающие предъявляемым к традиционным асфальтобетонам, однако необходимо исследовать эффект конкурирующего действия содержания воды на формирование водных и прочностных свойств бетонов из ВОМС. Повышение водоустойчивости бетонов из ВОМС возможно за счет более равномерного распределения битума в смеси, использования высококачественных ПАВ и оптимизации составов ВОМС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гридчин А.М. Охрана окружающей среды на предприятиях дорожного строительства / А.М. Гридчин, Ю.П. Ткачук, Ю.А. Стеценко и др. — М.: Белгород, Издат АСВ, 1997. — 91 с.
2. Органоминеральные смеси в дорожном строительстве: Обзор. информация / сост. Л.А. Горелышева; Информ. центр по автомоб. дорогам (Информавтодор). — М., 2000, Автомобильные дороги. — Вып. 3. — 108 с.
3. Горнаев Н.А. Технология приготовления асфальтобетонной смеси с дисперсным битумом // Наука и техника в дорожной отрасли / Н.А. Горнаев. — 2004. — № 2. — С. 20-21.
4. Баринев Е.Н. Основы теории и технологии применения асфальтобетонов на вспененных битумах / Е.Н.Баринев. — Л.: Изд-во Ленинградского университета. 1990. — 180 с.
5. F. Olard, C. Le Noan, E. Beduneau, A. Romier. Low energy asphalts for sustainable road construction // Proceedings — 4-rd Euraspalt and Eurobitume congress, Copenhagen, 21-23 May 2008. — Copenhagen, 2008. — P. 1699-1710.

С. В. ОКСАК

### ВПЛИВ ВМІСТУ ВОДИ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕТОНІВ З ВОЛОГИХ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ СУМІШЕЙ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

В статті розглянута технологія приготування вологих органо-мінеральних сумішей, що дозволяють знизити витрати енергоресурсів та забруднення навколишнього середовища. Визначено вплив вмісту води в суміші на міцність та водостійкість бетонів з вологих органо-мінеральних сумішей. Встановлено, що при використанні ВОМС, можна забезпечити міцнісні характеристики, що відповідають пред'явленим традиційним асфальтобетонам, проте необхідно дослідити ефект конкуруючої дії вмісту води на формування водних і міцнісних властивостей бетонів з ВОМС. Підвищення водостійкості бетонів з ВОМС можливо за рахунок більш рівномірного розподілу бітуму в суміші, використання високоякісних ПАВ і оптимізації складів ВОМС.

**бітум, вода, поверхнево-активна речовина, полімер, волога органомінеральна суміш**

S. V. OKSAK

EFFECT OF WATER CONTENT ON THE PROPERTIES OF CONCRETES OF WET ORGANIC-MINERAL MIXTURES

Kharkov National Motor-card- Road University

It has been the considered technology of producing wet organic-mineral mixtures allowing to decrease expenses of power resources and environmental contention. Water content influence in mixture on a mechanical properties and water stability of concretes of wet organic mineral mixtures is determined. It is set that using MOMM, it can be possible to provide durable properties satisfying traditional asphalt concretes however it is necessary to investigate the effect of competitive action of water content on forming of water and durable of concretes properties of MOMM. Increasing water stability of concretes of MOMM it is possible at the expense of more regular distributing of bitumen in mixtures. Using of high-quality superficially active matters PEAHENS and optimizations of compositions MOMM

**Bitumen, water, surface-active additive, polymer, wet organic-mineral mixtures, environment**

**Оксак Сергій Володимирович** — кандидат технічних наук, асистент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: кольорові органобетони, енергозощаджуючі технології при виробництві асфальтобетону.

**Оксак Сергей Владимирович** — кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: цветные органобетоны, энергосберегающие технологии при производстве асфальтобетона.

**Oksak Sergey Volodymyrosh** — the candidate of engineering sciences assistant professor of Road Building Materials technology" Chair of Kharkov National Motor-Card-Road University. Scientific interests colored organic concretes power saving technology of asphalt concrete production.

УДК 666.972.5

**Н. М. ЗАЙЧЕНКО, В. Н. ГУБАРЬ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ТОНКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ, АКТИВИРОВАННЫМИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА**

Рассмотрено влияние электрического поля коронного разряда на поверхностные свойства дисперсных компонентов бетонных смесей. Установлено, что обработка микрокремнезема в поле коронного разряда приводит к изменению спектра и концентрации активных центров поверхности. Показано, что на величину адсорбции меламина формальдегидного олигомера существенное влияние оказывает электростатическое взаимодействие анионных функциональных групп полиэлектролита с центрами адсорбции поверхности твердой фазы, спектр и концентрацию которых можно регулировать с помощью электрофизических воздействий. Применение активированных в поле коронного разряда дисперсных минеральных компонентов обеспечивает повышение подвижности тонкозернистых бетонных смесей и прочности бетона. Это позволяет уменьшить на 13-15% расход портландцемента в бетоне при обеспечении требуемых показателей качества, что является одним из главных факторов снижения усадки и ползучести тонкозернистых бетонов.

**тонкозернистый бетон, активные центры, микрокремнезем, суперпластификатор, ИК спектры, адсорбция, прочность**

**Формулировка проблемы.** Высококачественные и высокопрочные бетоны (High Performance and High Strength Concretes) — наиболее перспективные конструкционные материалы в современном строительстве, позволяющие существенно снизить материалоемкость конструкций зданий и сооружений, повысить их долговечность и надежность в сравнении с конструкциями из обычного бетона. При этом, несмотря на то, что специалисты в области бетоноведения считают более экономичными бетоны с максимальной крупностью зерен заполнителей от 0,5 до 16 мм и прочностью при сжатии 200-250 МПа, самыми прочными многокомпонентными бетонами должны стать тонкозернистые бетоны с максимальной крупностью зерен заполнителя до 2,5 мм [1].

Составы бетона с тонкомолотыми цементами и ультрадисперсными наполнителями способствуют более эффективному использованию суперпластификаторов, повышению их дозировок, что позволяет получать технологичные бетонные смеси с предельно низкими значениями водоцементного отношения, обеспечивающего максимальную плотность структуры бетона [2]. В этом контексте следует выделить так называемые реакционные порошковые бетоны (Reactive powder concretes) — новое поколение бетонов с прочностью при сжатии от 200 до 800 МПа и прочностью при растяжении 25-150 МПа, разработанных в конце 80-х годов двадцатого столетия во Франции [3]. Компонентами таких бетонов являются портландцемент, микрокремнезем (25-30 % массы цемента), мелкозернистый песок с максимальной крупностью зерен 0,3-0,4 мм, стальная микрофибра и суперпластификатор (2,0-3,0 % массы цемента) при водовыяжающем отношении В/(Ц+МК) в диапазоне 0,12-0,18. Бетон назван реакционным порошковым вследствие высокой дисперсности компонентов и повышенного количества гидравлически активных материалов [4].

Вследствие применения очень мелкого песка взамен обычного заполнителя расход цемента в РПБ достигает 900-1000 кг/м<sup>3</sup>. Такое количество цемента может вызывать повышенную усадку и ползучесть бетона по сравнению с обычными бетонами, являться причиной снижения морозостойкости и коррозионной стойкости бетона. Для микроструктуры тонкозернистого бетона характерными признаками являются высокая объемная концентрация твердой фазы и наличие

развитой межфазной поверхности. Это предопределяет ведущую роль поверхностных явлений в процессах формирования их структуры и свойств. В свою очередь, свойства поверхности твердых тел определяются преимущественно спектром и концентрацией активных центров (функциональных групп), имеющих электрическую природу [5]. Это обуславливает поиск и развитие эффективных способов активации процессов структурообразования, в том числе с помощью внешних электрофизических воздействий.

**Анализ публикаций.** По определению Г.И. Дистлера активными центрами поверхности твердой фазы являются группировки из точечных дефектов разного знака заряда, расположенные на расстоянии 5-25 нм. Важным следствием электрически активного рельефа поверхности твердых тел являются дальнодействующие эффекты, когда влияние силовых полей активных центров поверхности распространяется вглубь жидкости по эстафетному механизму [6]. Модифицирование структуры жидких граничных слоев объясняется образованием индуцированной поляризационной структуры, что обусловлено заряженным рельефом поверхности, главным образом заряженными точечными дефектами, свойства которых примерно аналогичны свойствам различных функциональных групп (например, гидроксильных) [7]. Компенсация зарядов на поверхности различных минералов приводит к уменьшению активности к химическим взаимодействиям, т.е. происходит "старение" поверхности и повышение степени ее инертности [8].

По мнению П.Г. Комохова [9] активные центры (функциональные группы) поверхности наполнителей влияют на процессы, происходящие при твердении цементной суспензии, с первых секунд затворения цемента водой. Управление процессами структурообразования цементных паст с минеральными добавками необходимо осуществлять с учетом кислотно-основных свойств поверхности. Согласно [10] активные центры поверхности минеральных добавок с показателем кислотности  $pK_a = -5 \dots 0$  интенсифицируют гидратацию вяжущего, центры с  $pK_a = 0 \dots +7$  оказывают незначительное влияние на гидратацию и прочность цементного камня, а центры с  $pK_a > +7$  снижают степень гидратации и прочность камня вяжущего. Так, в работе ученых КНУСА (КИСИ) [11] отмечено, что при обработке кварцевого песка раствором кислоты наблюдается усиление кислотных свойств его поверхности, что активизирует обменные донорно-акцепторные взаимодействия между заполнителем и цементирующими фазами. Рост обменной емкости кварцевого песка вследствие обработки его неорганическими веществами, например 0,1 н. раствором азотной кислоты обеспечивает значительное повышение прочности мелкозернистого бетона [12, 13].

Таким образом, предварительная обработка заполнителей (наполнителей) слабыми растворами электролитов является направленным введением химических добавок крайне малой концентрации непосредственно в зону контакта [14]. В результате можно повысить концентрацию центров, участвующих в адгезии, или усилить адгезионные свойства уже имеющихся центров [12]. При этом если даже не образуются новые соединения между поверхностными атомами, то возникает контактная разность потенциалов, усиливающая адгезию [11]. Профессором М.М. Сычевым поверхность минерального наполнителя рассматривается с одной стороны как "... активная подложка, на которой формируются гидросиликаты, структурные мотивы цементирующих фаз", а с другой стороны — как заряженная поверхность, что отражается на формировании адгезионных контактов [12]. Следовательно, повышение активности поверхности минеральных добавок, например, при воздействии внешнего электрического поля должно обеспечивать повышение прочности адгезионных контактов и прочности композита в целом. При этом активация дает максимальный эффект, если сопровождается воздействием и на вяжущее вещество, и на поверхность наполнителя, поскольку прочность адгезионного контакта определяется активностью поверхности наполнителя, активностью и свойствами цементирующих фаз, а также плотностью адгезионных контактов.

Следует также отметить, что различная ориентирующая сила активных центров поверхности на молекулы и ионы адсорбирующихся веществ является причиной избирательной адсорбции, так как адсорбция коллоидных частиц определенного знака соответствует "электрической карте" поверхности [15]. Изменение концентрации центров адсорбции в результате воздействия на дисперсные компоненты бетонной смеси (адсорбенты) высоковольтным электростатическим полем может являться одним из эффективных способов регулирования величины адсорбции добавок суперпластификаторов на поверхности вяжущего и минеральных добавок.

**Целью работы** является установление закономерностей влияния электрического поля коронного разряда на поверхностные свойства дисперсных компонентов бетонных смесей, а также исследование свойств тонкозернистых бетонных смесей и бетонов, содержащих в своем составе активированные в электрическом поле минеральные дисперсии.



### Основная часть

**Характеристика исходных материалов.** При проведении экспериментальных исследований использованы следующие материалы:

- вяжущее вещество — портландцемент (ПЦ) Балаклевского комбината СЕМ I-42,5 N (активность 525 кгс/см<sup>2</sup>);
- минеральная добавка — микрокремнезем (МК) Стахановского завода ферросплавов;
- суперпластификатор (СП) — конденсат меламинаформальдегидный Woerment FM-27 ("DEGUSSA") — C=20%,  $\rho=1,12$  г/см<sup>3</sup>;
- заполнитель — отсев дробления гранитного щебня (ОДЩ) фракции 2,5-0,14 мм.

Дисперсные компоненты бетонных смесей обработаны в высоковольтном поле коронного разряда при следующих параметрах:  $U=22$  кВ ( $E \approx 8-10$  кВ/см);  $I=25$  мА.

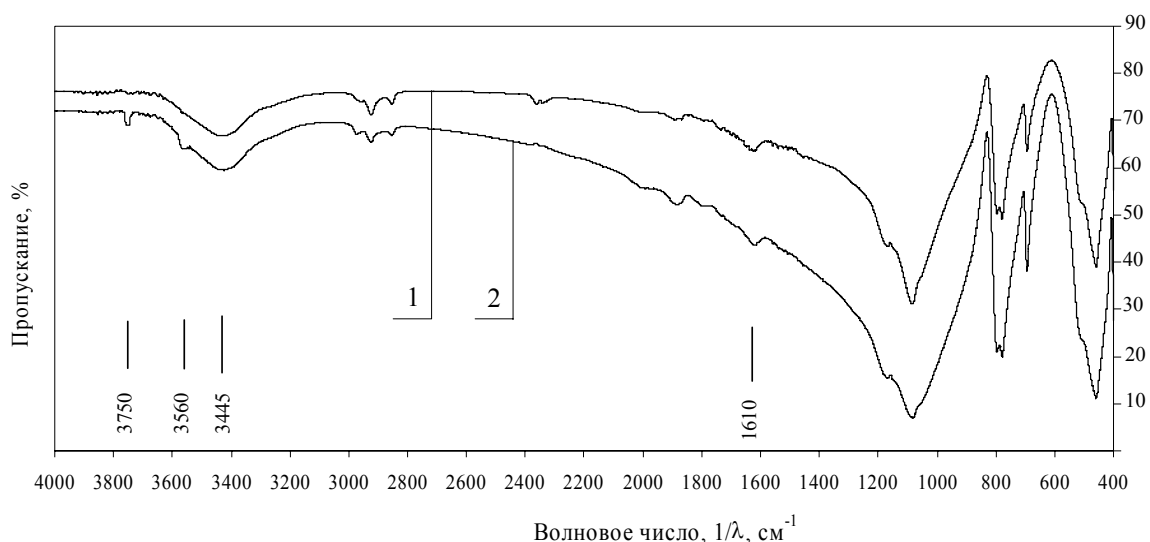
Подвижность бетонных смесей определяли на встряхивающем столике по распылу конуса согласно ГОСТ 310.4-81. После определения показателя подвижности смесей изготавливали образцы-кубы с размером ребра 0,05 м в стальных формах формованием на лабораторной вибрационной площадке. Образцы твердели при температуре 15-19° С и относительной влажности воздуха не менее 90%.

Результаты экспериментов и обсуждение. По данным ИК спектров диффузного отражения (ИКС-Фурье, "BRUKER") на поверхности микрокремнезема отмечена полоса при 3445 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к валентным колебаниям групп ОН, образованным в результате адсорбции молекул воды по кислотному механизму на щелочных центрах Льюиса типа  $\equiv Si-O^{\delta-} \cdots H^{\delta+}-OH^{\delta-}$  [16] (рис. 1). Интенсивность этой полосы повышается при обработке микрокремнезема в поле коронного разряда при отрицательной полярности коронирующего электрода, что свидетельствует о росте кислотности поверхности кварца.

На поверхности образца микрокремнезема, обработанного в поле отрицательной короны, появляются также полосы валентных колебаний при 3750 см<sup>-1</sup> и 3560 см<sup>-1</sup>, которые отсутствуют у контрольного образца. За появление высокочастотной полосы при 3750 см<sup>-1</sup> могут быть ответственны центры, образованные выходом на поверхность вершины тетраэдра  $\equiv Si-O-OH$ , что приводит к образованию кислотного центра Бренстеда умеренной силы. Полосу при 3560 см<sup>-1</sup> связывают с молекулами воды, адсорбированными на активных центрах Льюиса [16].

Доказательством наличия гидроксильного покрова на поверхности образцов служат также полосы деформационных колебаний молекул с частотой 1610-1640 см<sup>-1</sup>, при этом интенсивность полос для обоих образцов практически одинакова.

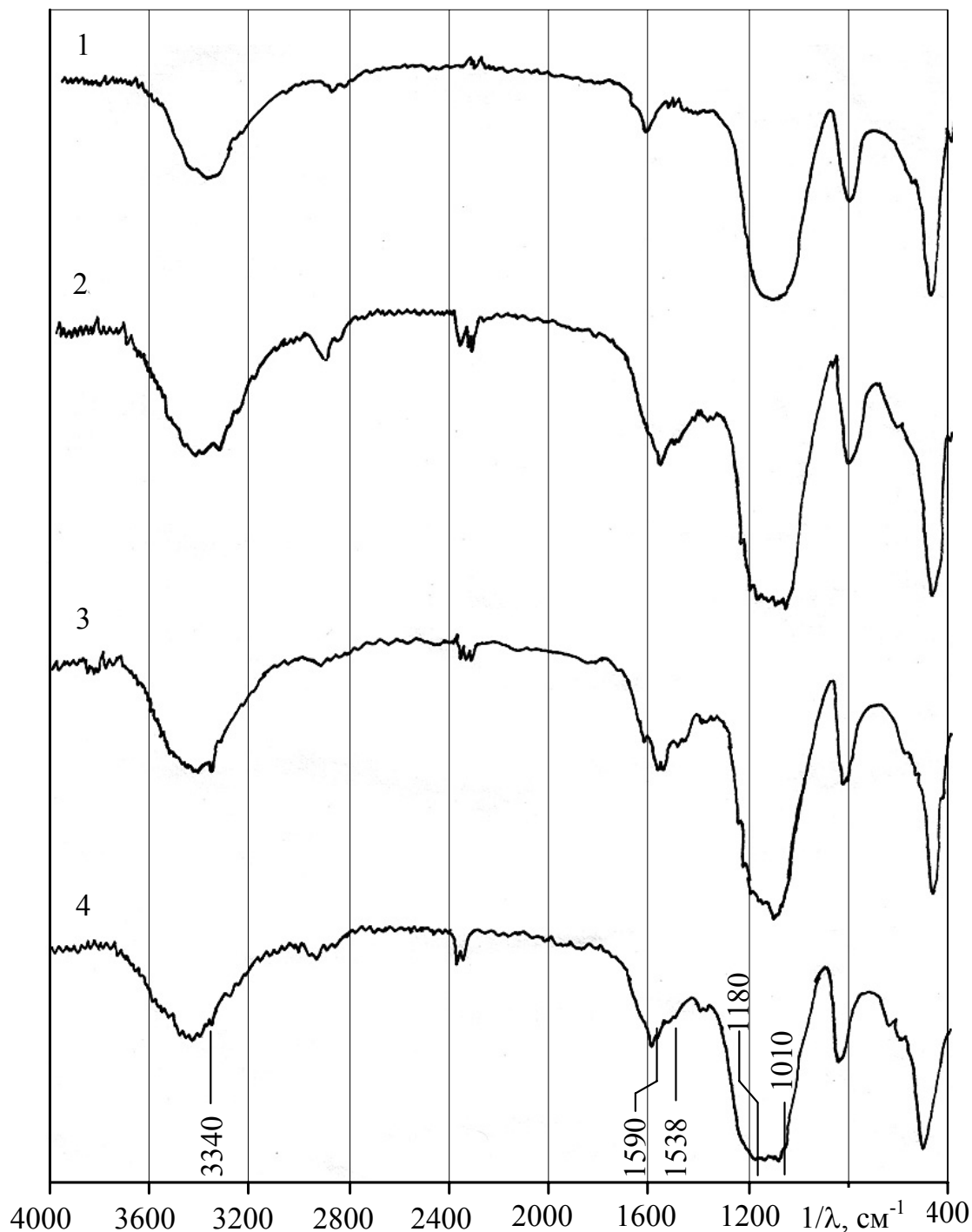
Таким образом, данные ИК спектров диффузного отражения свидетельствуют о том, что обработка минеральных добавок в электрическом поле коронного разряда приводит к изменению спектра и концентрации активных центров поверхности. Различная ориентирующая сила активных центров поверхности на молекулы и ионы адсорбирующихся веществ является причиной избирательной



**Рисунок 1** — ИК-спектры диффузного отражения (ИКС-Фурье) проб микрокремнезема: 1 — контрольный образец; 2 — образец, обработанный в поле коронного разряда ( $U=-22$  кВ).

адсорбции.

По данным ИКС (спектрометр "IR-75 Specord", прессованные порошки под давлением  $10^9$  Па с добавкой KBr) установлено (рис. 2), что на поверхности микрокремнезема, модифицированного сульфомеламиноформальдегидным конденсатом (суперпластификатор FM-27), по сравнению с исходным образцом зафиксированы дополнительные полосы поглощения при 3340, 1590, 1538, 1180, 1010  $\text{см}^{-1}$ . Согласно [17] полосы поглощения при 3340 и 1010  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,



**Рисунок 2** — ИК-спектры микрокремнезема, модифицированного меламинаформальдегидным конденсатом (суперпластификатор FM-27): 1 — микрокремнезем исходный; 2-4 — микрокремнезем модифицированный; 2 — контрольный образец; 3 — микрокремнезем, обработанный в поле коронного разряда (положительный коронирующий электрод); 4 — то же, отрицательный.

а полосы при 1590, 1538 и 1180 см<sup>-1</sup> - к колебаниям триазинового кольца (идентификация меламинаформальдегидного олигомера). При этом следует отметить, что интенсивность данных полос увеличивается в случае предварительной обработки микрокремнезема в поле коронного разряда при положительном знаке коронирующего электрода, и наоборот, снижается при отрицательной короне. Это подтверждает гипотезу, что основной движущей силой адсорбции меламинаформальдегидного олигомера является электростатическое взаимодействие анионных функциональных групп полиэлектролита с центрами адсорбции поверхности твердой фазы, спектр и концентрацию которых можно регулировать с помощью электрофизических воздействий, в частности высоковольтной поляризации.

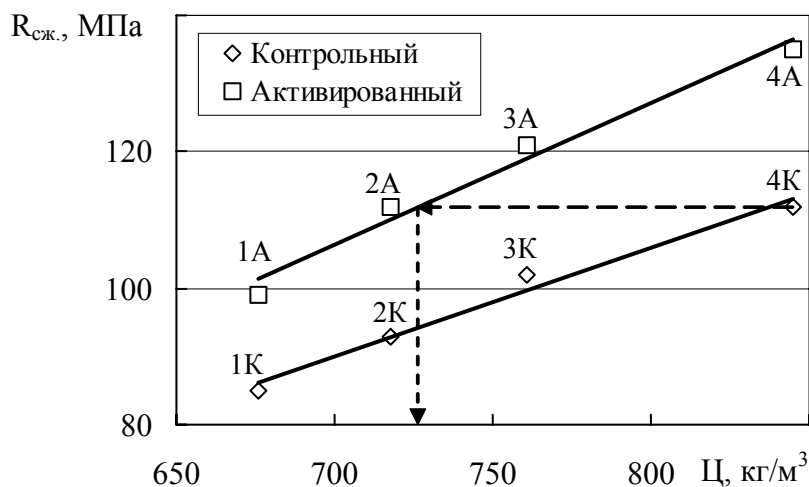
Применение электроактивированных дисперсных компонентов в составах бетонных смесей может являться одним из факторов управления реологическими свойствами и структурообразованием бетона. Установлено, что с увеличением расхода микрокремнезема в составе вяжущего (ПЦ + МК), начальная подвижность бетонной смеси по распылу конуса на встряхивающем столике снижается (табл. 1), что связано с резким увеличением удельной поверхности твердой фазы. В то же время величина относительного прироста показателя подвижности бетонных смесей, содержащих дисперсные компоненты, активированные в поле коронного разряда, выше в сравнении с аналогичными контрольными составами при увеличении содержания микрокремнезема. Вероятно, это связано с большей удельной плотностью электрических зарядов в составах смесей с высоким содержанием ультрадисперсных частиц, что обуславливает усиление роли кулоновских сил отталкивания между одноименно заряженными частицами в стабилизации системы.

Следует также отметить, что через 30 минут после приготовления бетонных смесей потеря подвижности в сравнении с начальным значением в меньшей мере проявляется для смесей с высоким содержанием микрокремнезема, предварительно обработанного совместно с портландцементом в поле коронного разряда с отрицательным коронирующим электродом. Это может быть связано с уменьшением адсорбции суперпластификатора в виде анионного полиэлектролита на отрицательно заряженной поверхности твердой фазы (рис. 2). В этом случае в системе обеспечивается больший резерв суперпластификатора, необходимого для поддержания подвижности бетонной смеси на заданном уровне в течение определенного промежутка времени, что важно для смесей, содержащих суперпластификаторы на основе сульфонафталин(меламин)формальдегидных конденсатов.

Установлено, что максимальное значение предела прочности при сжатии тонкозернистого бетона контрольного состава с расходом цемента 845 кг/м<sup>3</sup> составляет 114 МПа, в то время как активация дисперсных компонентов в поле коронного разряда обеспечивает достижение бетоном такого значения при расходе цемента 730 кг/м<sup>3</sup> (рис. 3). Это позволяет уменьшить расход портландцемента на 13-15%.

Таблица 1 – Состав бетонных смесей

№ состава	Расход компонентов, кг/м <sup>3</sup>						Подвижность (диаметр распыла, мм)	
	ПЦ	МК	ОДЦ	FM-27, л	В/Ц	В/В	начальная	через 30 мин.
1-К	675	275	1310	42,4	0,253	0,18	134	126
1-А							146 (+9%)	140 (+11%)
2-К	720	230	1330		0,238		142	134
2-А								151 (+6%)
3-К	760	190	1340		0,225		152	144
3-А								160 (+5%)
4-К	845	105	1370		0,202		160	151
4-А								167 (+4%)



**Рисунок 3** — Зависимость предела прочности при сжатии,  $R_{сж}$ , тонкозернистого бетона от расхода портландцемента,  $\Pi$ .

**Выводы.** Применение активированных в поле коронного разряда дисперсных минеральных компонентов обеспечивает повышение подвижности тонкозернистых бетонных смесей и прочности бетона. Это позволяет уменьшить на 13-15% расход портландцемента в бетоне при обеспечении требуемых показателей качества, что является одним из главных факторов снижения усадки и ползучести тонкозернистых бетонов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны: [науч. изд-е] / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. — М.: Изд-во АСВ, 2006. — 368 с.
2. Баженов Ю.М. Новому веку — новые бетоны / Ю.М. Баженов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2000. — № 2. — С. 10-11.
3. Richard P. Reactive Powder Concrete with High Ductility and 200-800 MPa Compressive Strength: "Concrete Technology: Past, Present and Future" / P. Richard, M.H. Cheyrezy // V.M. Malhotra Symposium, ACI SP-144, 1994: Proc. — S. Francisco (USA), 1994. — P. 507-518.
4. Dowd W.M. Reactive Powder Concrete for Bridge Construction / W.M. Dowd, C.E. Dauriac, R. Adeline // Materials and Construction — Exploring the Connection: the 5-th Materials Engineering Cong., 1999: Proc. — Cincinnati (Ohio), 1999. — P. 1-8.
5. Сычев М.М. Природа активных центров. Методы активации гидратации и твердения цементов / М.М. Сычев // Цемент. — 1992. — № 2. — С. 79-88.
6. Дистлер Г.И. Информационные свойства твердых и жидких граничных слоев / Г.И. Дистлер // V конф. по поверхностным силам, 1974: Сб. докладов. — М.: Наука, 1974. — С. 273-285.
7. Дистлер Г.И. Электрическая структура реальных поверхностных твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающими передачу дальнего действия влияния твердых тел / Г.И. Дистлер // IV конф. по поверхностным силам, 1972: Сб. докладов. — М.: Наука, 1972. — С. 245-261.
8. Веде Е.И. Исследование некоторых силикатных и несиликатных водных систем в гидротермальных условиях с целью получения различных строительных материалов: дис... доктора техн. наук: 05.23.05 / Веде Евгений Иванович. — Х., 1967. — 487 с.
9. Комохов П.Г. Научно-технологическая конструкция бетона как композиционного материала (часть 2) / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2002. — № 5. — С. 26-27.
10. Управление свойствами цементных смесей природой заполнителя / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина // Изв. ВУЗов Строительство. — 1997. — № 9. — С. 51-54.
11. Активация поверхности кварцевого заполнителя кислотными и щелочными растворами / В.В. Чистяков, В.И. Гоц, М.И. Дудар, В.М. Веретельник // Бетон и железобетон в Украине. — 2003. — № 3. — С. 9-14.
12. Сычев М.М. Некоторые вопросы активации адгезии вяжущих систем / М.М. Сычев // ЖПХ. — 1987. — № 5. — С. 982-993.
13. Гладких Ю.П. Поверхностные свойства кварцевого песка и прочность мелкозернистого бетона / Ю.П. Гладких, В.В. Ядыкина, В.И. Завражина // Всес. конф., 1989: Тезисы докл. — Белгород: БТИСМ, 1989. — Ч. 4. — С. 79.

14. Ольгинский А.Г. Влияние среды на адаптацию зоны контакта заполнителей с цементным камнем в бетоне / А.Г. Ольгинский, В.Л. Чернявский // Бетон и железобетон. — 2000. — № 41. — С. 5-8.
15. Челидзе Т.Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. — К.: Наук. думка, 1977. — 231 с.
16. Нечипоренко А.А. Исследование влияния термообработки и дисперсности образца на кислотно-основные свойства поверхности кремнезема / А.П. Нечипоренко, Г.К. Шевченко // ЖОХ. — 1985. — Т. 55, Вып. 2. — С. 244-253.
17. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта [пер. с немец.] — М.: Химия, 1976. — 471 с.

М. М. ЗАЙЧЕНКО, В. М. ГУБАР

### ВИСОКОМІЦНІ ТОНКОЗЕРНИСТІ БЕТОНИ З МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБАВКАМИ, АКТИВОВАНИМИ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ КОРОННОГО РОЗРЯДУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розглянуто вплив електричного поля коронного розряду на поверхневі властивості дисперсних компонентів бетонних сумішей. Встановлено, що обробка мікрокремнезему в полі коронного розряду призводить до зміни спектра та концентрації активних центрів поверхні. Показано, що на величину адсорбції мелаїноформальдегідного олігомеру суттєво впливає електростатична взаємодія аніонних функціональних груп поліелектроліту з центрами адсорбції поверхні твердої фази, спектр і концентрацію яких можна регулювати за допомогою електрофізичних впливів. Використання активованих в полі коронного розряду дисперсних мінеральних компонентів забезпечує підвищення рухливості тонкозернистих бетонних сумішей та міцності бетону. Це дозволяє зменшити на 13-15% витрати портландцементу в бетоні при забезпеченні необхідних показників якості, що є одним з головних чинників зниження усадки та повзучості тонкозернистих бетонів.

**тонкозернистий бетон, активні центри, мікрокремнезем, суперпластифікатор, ІЧ спектри, адсорбція, міцність**

M. M. ZAICHENKO, V. M. GUBAR

### HIGH DURABLE FINE-GRAINED CONCRETES WITH MINERAL ADDITIVES, ACTIVATED IN THE ELECTRIC FIELD OF CORONA DISCHARGE

Donbas National Academy of Engineering and Architecture

The influence of electric field of corona discharge on the properties of dispersible components of concrete mixtures has been considered. It has been established that treatment of micro silica in the field of corona discharge leads to the change of spectrum and concentration of surface active centers. Application of dispersible mineral components activated in the field corona discharge provides increasing mobility of the fine-grained concrete mixtures and concrete durability. It allows to decrease in 13-15% the Portland cement expense in concrete providing the required indexes of concrete quality. It is one of the key factors of shrinkage reducing and creeping of the fine-grained concretes.

**fine-grained concrete, active centers, micro silica, superplasticizer, IR spectrums adsorption, strength**

**Зайченко Микола Михайлович** — доктор технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: високоміцні і особливо високоміцні бетони на основі фізико-хімічно модифікованих дисперсних компонентів бетону.

**Губар Віктор Миколайович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: цементні бетони з заповнювачами з відходів промисловості.

**Зайченко Николай Михайлович** — доктор технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные и особо высокопрочные бетоны на основе физико-химически модифицированных дисперсных компонентов бетона.

**Губарь Виктор Николаевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: цементные бетоны с заполнителями из отходов промышленности.

**Zaichenko Mykola Mykolayovych** — doctor of Engineering sciences professor the head of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-durable and especially and high-performance concretes on the base of physical-chemical modified fillers.

**Gubar Victor Mykolayovych** — is PhD, assistant professor the head of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: Portland-cement concretes with fillers of waste product.

УДК: 666.972:519.24

Д. М. ПОЛЯКОВ, С. В. КОВАЛЬ

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

## САМОУПЛОТНЯЮЩИЙСЯ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБОНАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Рассмотрено влияние карбонатного наполнителя и суперпластификатора на комплекс показателей качества самоуплотняющихся бетонных смесей, эффективных с позиции бетонирования густоармированных конструкций. Показано, что использование молотого известняка-ракушечника в виде наполнителя весьма эффективно для получения самоуплотняющихся бетонных смесей. Смеси, укладываемые без вибрации, характеризуются весьма низким показателем сегрегации ( $SR \leq 5\%$ ). Определена оптимальная область дозировок добавок, в которой обеспечивается комплекс показателей качества бетонной смеси с позиций самонивелирования и самоуплотнения, а также прочность бетона, удовлетворяющая требованиям конкретного изготовителя монолитных железобетонных конструкций. Оптимальная дозировка суперпластификатора составляет  $СП = 0,51...0,53\%$ , наполнителя  $H = 17...24\%$ .

самоуплотняющийся бетон, карбонатный наполнитель, суперпластификатор

**Формулировка проблемы.** Развитие монолитно-каркасного строительства в Украине и за рубежом требует применения высокоэффективных легкоукладываемых смесей, которые относятся к самоуплотняющимся бетонам (СУБ). Самоуплотняющийся бетон — бетон из смесей, способных уплотняться без вибрации, полностью заполняющих форму в густоармированных конструкциях [1]. На данный момент СУБ составляет предмет большого интереса для технологии бетона, он уже получил широкое применение в Европе, где используется на протяжении последних 17 лет. Как правило, для выполнения условий самоуплотнения состав обычного бетона должен быть существенно усложнен за счет введения специальных химических и минеральных добавок (с размером дисперсных частиц менее 0,125 мм — микрокремнезем, зола-унос, молотый кварцевый песок и др.), многофракционного заполнителя [2]. Пылевидные компоненты, присутствующие в количестве не менее 35% объема смеси, стабилизируют и повышают её вязкость, удерживая зерна крупного заполнителя; при этом смесь в присутствии СП расплывается без приложения внешних воздействий. Однако на юге Украине ограничена база тонкодисперсных минеральных добавок.

**Анализ последних исследований и публикаций.** В работе [3] отмечают положительную роль пылевидных частиц (фракций менее 0,14 мм) известняка. Они служат микронаполнителем цемента, улучшая удобоукладываемость бетонной смеси, увеличивая прочность, плотность, водонепроницаемость и морозостойкость бетона. Поэтому в качестве альтернативного материала для получения однородных смесей и бетонов рассматривались отходы камнепиления известняка-ракушечника, широко распространенного на юге Украины. Однако в настоящее время еще не существует общепризнанной методики подбора состава SCC (СУБ), требования к его качеству сформулированы в общем виде, а существующие рекомендации построены на новых экспериментальных тестах ("L-Box Test", "U-Funnel Test" и др.), имитирующих поведение смеси в конструкции [3]. Для решения задач поиска составов бетона реализован [3] способ, основанный на многофакторном статистическом моделировании и случайном сканировании полей свойств с использованием метода Монте-Карло. По полученным моделям генерируется не менее 1000 случайных составов бетона. В процессе итерации исключаются значения  $Y_i < Y_{i\text{norm}}$  до выделения из полной выборки таких составов, которые удовлетворяют заданным критериям качества.

**Целью** данного исследования является оценка перспектив использования наполнителя в виде молотого известняка ракушечника при получении самоуплотняющегося бетона.

**Основной материал.** На этапе оценки наполнителя был реализован 2-х факторный план эксперимента с девятью опытными точками. Эксперимент проведен с практически равноподвижными смесями — диаметр расплыва стандартного конуса  $D=73\pm 2$  см (что соответствует классу SF2 по рекомендациям европейской комиссии по самоуплотняющимся бетонам [4]). Регулирование свойств "равноподвижных" смесей осуществлялось изменением количества добавки суперпластификатора и карбонатного наполнителя.

Дозировка поликарбоксилатного суперпластификатора "Релаксол Супер ПК" (ООО "Будиндустрия") варьировалась как  $СП=X_1=0,5\pm 0,05\%$  от массы цемента по сухому веществу. Предварительные испытания показали, что рациональная дозировка лежит в весьма узком диапазоне  $0,45 \geq СП \geq 0,55\%$ .

Наполнитель — молотый известняк-ракушечник Одесского месторождения, вводимый в переменном количестве  $H=X_2=20\pm 10\%$  в бетонную смесь взамен части песка. Время его помола в лабораторной шаровой мельнице выбрано исходя из удельной поверхности  $S=250\pm 15$  м<sup>2</sup>/кг, несколько меньшей, чем удельная поверхность цемента. Выбор такой удельной поверхности связан, с одной стороны, с минимизацией энергозатрат, а с другой — с обеспечением размера зерен не более 0,125 мм, что является одним из требований для наполнителей СУБ [2]. Истинная плотность — 2,5 г/см<sup>3</sup>, насыпная 1,115. Остаток на сите 0,2 — 6,8%, 0,08 — 22,4%, меньше 0,08 — 70,8%. При варьировании дозировками добавок заданный расплыв конуса смеси обеспечивался корректировкой расхода воды. Содержание цемента принято постоянным для всех экспериментальных точек — 450 кг/м<sup>3</sup>. Количество песка и щебня (смесь фракции 5-10 и 20-20 мм в равных долях) определялось как  $1000-VЦ-B-V_H=V_{зап}$ .

Для оценки качества бетонной смеси определялось время ее расплыва до образования "пятна" диаметром 50 и 70 см, продолжительность истечения из воронки V-funnel. Показатель расплыва косвенно характеризует предельное напряжение сдвига бетонной смеси, которое должно быть минимальным. Продолжительность истечения из воронки косвенно характеризует вязкость. Способность смеси к самовыравниванию определялось как отношение высот  $H_2/H_1$  до ( $H_1$ ) и после ( $H_2$ ) прохождения смеси между прутьями  $d=14$  мм в аппарате L-box, что имитирует распределение смеси в форме с установленным арматурным каркасом.

Результаты исследований представлены в табл. 1, а коэффициенты рассчитанных статистических моделей в табл. 2. Дальнейший анализ проведен с помощью двухфакторных диаграмм, построенных на основе этих моделей.

Как известно, поликарбоксилатный суперпластификатор обладает значительной водоредуцирующей способностью, однако его влияние в смесях СУБ оказалось не столь велико, как в обычных. Минимум водосодержания  $B_{min}=162$  дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> отвечает дозировкам  $СП=0,55\%$  и  $H=10\%$ , максимум  $B_{max}=176$  дм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> находится в области максимального количества наполнителя  $H=30\%$  (рис. 1а), что объясняется развитой поверхностью последнего и его пористой структурой, интенсивно впитывающей жидкую фазу.

Таблица 1 — Результаты испытаний бетонных смесей

№	СП, %	Н, %	В, дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	T <sub>50</sub> , с	T <sub>70</sub> , с	V funnel, с	L <sub>box</sub>			V <sub>ВВ</sub> , %
							L <sub>40</sub> , с	L <sub>70</sub> , с	H <sub>2</sub> /H <sub>1</sub>	
1	0,45	10	165	3,0	29,6	11,82	6,72	15,6	0,80	6,5
2	0,45	20	170	2,5	21	11,3	4	10,35	0,92	6,8
3	0,45	30	175	2,68	19	13	4,6	12	0,91	5,7
4	0,5	10	165	2,6	26	12,6	5,57	14,86	0,91	6,8
5	0,5	20	172,5	2,3	20,3	12,14	4,3	12	0,96	7,3
6	0,5	30	175	2,5	31	13	5,59	16	0,87	6,9
7	0,55	10	162,5	3,8	45	15,5	5,6	15,4	0,85	7,3
8	0,55	20	165	2,66	46	10,3	5,54	16,52	0,83	9,5
9	0,55	30	167,5	4,8	49,16	19	6,6	19,24	0,84	6,5



Таблица 2 — Оценки коэффициентов моделей свойств бетонных смесей

Коэффициенты	Показатели качества бетонной смеси						
	В, дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	T <sub>50</sub> , с	T <sub>70</sub> , с	T <sub>фан.</sub> , с	L <sub>box</sub>		
					T <sub>40</sub> , с	T <sub>70</sub> , с	H <sub>2</sub> /H <sub>1</sub>
b <sub>0</sub>	171,4	1,971	22,97	11,247	4,376	12,58	0,94
b <sub>1</sub>	-2,5	0	11,76	0	0,77	3,085	-0,045
b <sub>2</sub>	5,0	0	2,5	0	0	0,57	-0,02
b <sub>11</sub>	-3,3	0,773	9,193	0	0,357	0,565	-0,055
b <sub>22</sub>	-0,8	0,743	4,193	2,907	1,167	2,56	-0,04
b <sub>12</sub>	-1,25	0,33	3,69	0	0,78	1,86	-0,03
b <sub>112</sub>	-1,25	0	-4,11	0	-0,28	-0,51	0,045
b <sub>122</sub>	0,0	0,73	0	2,42	-0,55	-1,32	0,04
s <sub>на</sub>	1,389	0,307	2,97	1,53	0,08	0,87	0,03
s <sub>3</sub>	0,682	0,199	1,72	1,06	0,047	0,444	0,015

Бетонные смеси под собственной массой во время растекания теряют значительное количество воздуха. В то же время диаграмма  $V_{\text{вв}}$  (рис. 16) указывает на увеличение объема (до 9,5%) вовлеченного воздуха с повышением дозировки суперпластификатора. Этот факт объясняется существенным снижением поверхностного натяжения на границе раздела "жидкость-газ" [5].

Время растекания  $T_{50}$  (рис. 3а) уменьшается с повышением концентрации суперпластификатора, но остается большим как в области низкого ( $H=10\%$ ), так и высокого ( $H=30\%$ ) содержания наполнителя. Оптимальное соотношение СП=0,5% и  $H=20\%$  в центре рецептурного квадрата указывает на возможность двухкратного сокращения времени распыла  $T_{50}$  по сравнению с влиянием каждого модификатора в отдельности.

Анализ зависимости времени истечения смеси из воронки V-funnel (рис. 3б) показывает, что наибольшей вязкостью характеризуются смеси с максимальной для данного эксперимента дозировкой суперпластификатора в присутствии наполнителя в количестве  $H=10\%$  и  $H=30\%$ , что может объясняться повышением адгезии смеси. Однако существует "коридор безразличия" к введению суперпластификатора в центральной области рецептурного квадрата, в котором минимизируется

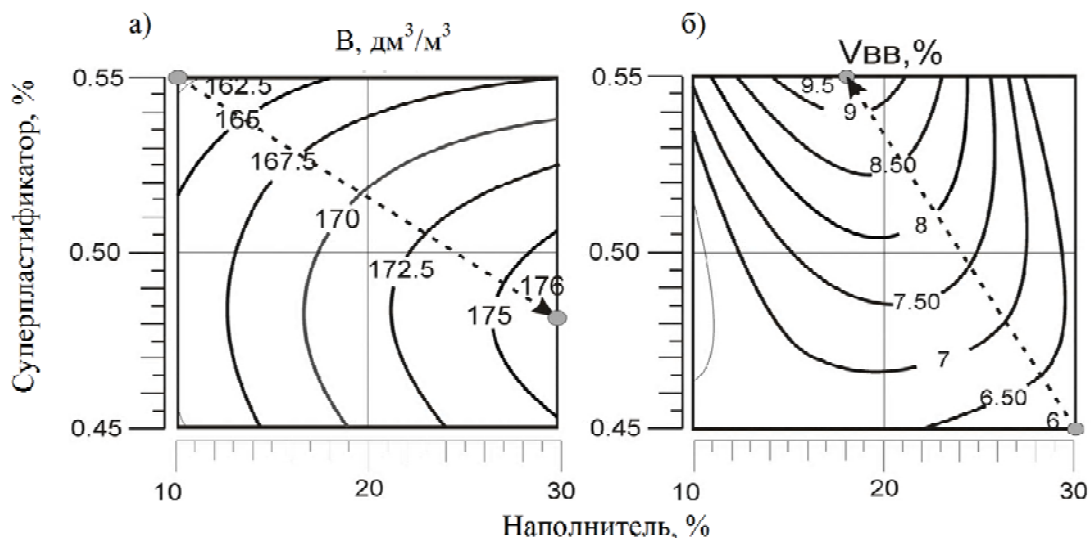
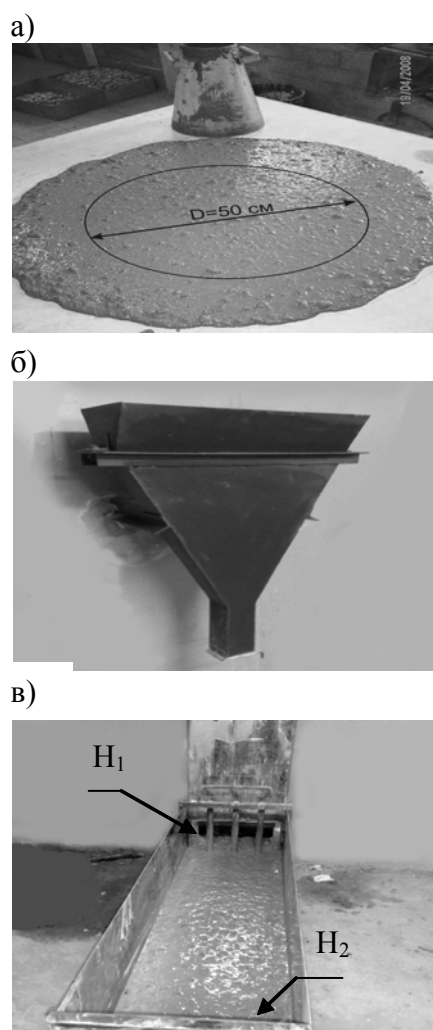
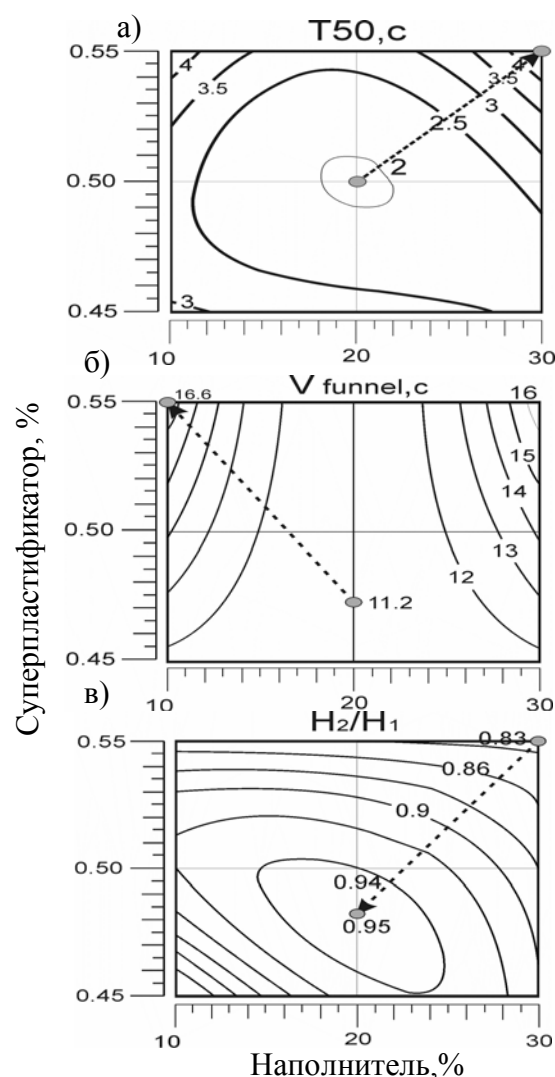


Рисунок 1 — Анализ влияния модификаторов на водопотребность (а) и воздухововлечение (б) бетонной смеси.



**Рисунок 2** — Приборы, используемые для исследования реологических характеристик СУБ: конус Абрамса(а), V-funnel(б), L-box(в).



**Рисунок 3** — Графическое изображение влияние факторов на характеристики СУБ: время  $T_{50}$  (а), время истечения из V-funnel (б), самовыравнивание.

вязкость (время истечения  $T=11$  с). При этом оптимальным является количество карбонатного наполнителя  $H=20\%$ .

Наиболее эффективно ( $H_2/H_1 = 0,95$ ) добавки "действуют" в оптимальном соотношении, которое определяется как СП=0,48% и  $H=20\%$  (рис. 3в).

На рис. 4 рассматривается влияние наполнителя на комплекс реологических характеристик бетонной смеси, а также прочность бетона в возрасте 28 суток при закрепленной на постоянном уровне дозировке суперпластификатора (СП=0,5%). Отчетливо видна положительная роль оптимального количества карбонатного наполнителя с точки зрения всех характеристик СУБ, т.к. за счет его введения в оптимальных дозировках 17-24% уменьшается время расплыва  $T_{50}$ , повышается прочность, достигаются наилучшие условия самовыравнивания смеси, понижается вязкость и т.д.

В результате проведенного анализа найдена оптимальная область дозировок добавок (ограниченная точками ABCD на рис. 5), в которой обеспечивается комплекс показателей качества бетонной смеси с позиций самонивелирования и самоуплотнения, а также прочность бетона, удовлетворяющая требованиям конкретного изготовителя монолитных железобетонных конструкций.

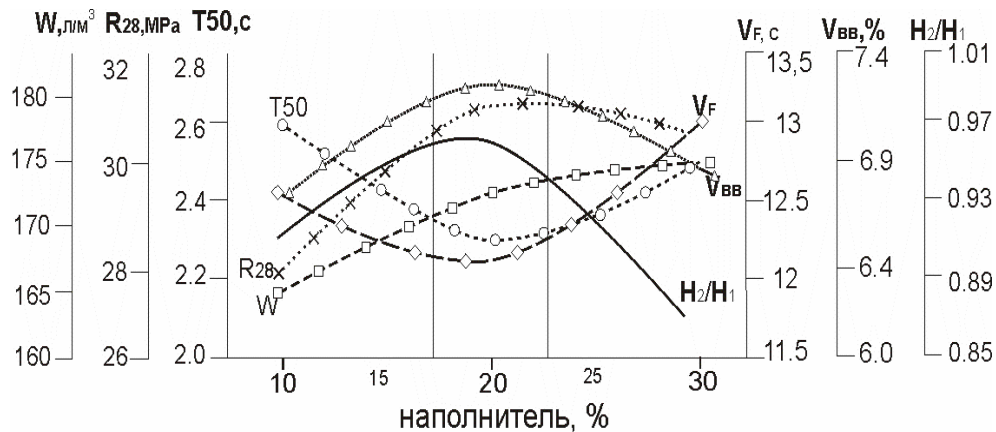


Рисунок 4 — Влияние наполнителя на реологические характеристики бетонной смеси (при СП=0,5%)

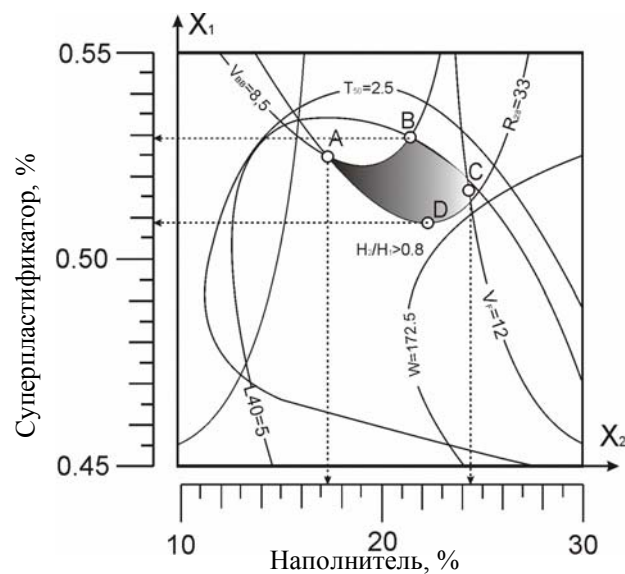


Рисунок 5 — Формирование области оптимальных дозировок модификаторов.

**Выводы.** Использование молотого известняка-ракушечника в виде наполнителя весьма эффективно для получения самоуплотняющихся бетонных смесей. Смеси, укладываемые без вибрации, характеризуются весьма низким показателем сегрегации ( $SR \leq 5\%$ ). Оптимальная дозировка суперпластификатора составляет СП=0,51...0,53%, наполнителя Н=17... 24%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamura H., Ozawa K. Mix Design for Self-Compacting Concrete // Concrete Library of JSCE", No. 25, 1995.
2. Проектирование самоуплотняющихся бетонов /Д.М. Поляков, С.В. Коваль, М. Ситарски, М. Циак // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. — № 31. — 2008. — С. 287-294.
3. Маилян Р.Л. Бетон на карбонатных заполнителях. — Изд-во Ростовского университета, 1967. — 276 с.
4. The European Guidelines for Self Compacting Concrete" Specification, Production and Use, 2005.
5. Фаликман В.Р. Поликарбоксилаты: вчера, сегодня, завтра // Современные бетоны / IX международная научно-практическая конференция, Запорожье, 2007.

Д. М. ПОЛЯКОВ, С. В. КОВАЛЬ  
САМО УЩІЛЬНЮВАЛЬНИЙ БЕТОН З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБОНАТНОГО  
НАПОВНЮВАЧА

Одеська державна академія будівництва і архітектури

Розглянуто вплив карбонатного наповнювача та суперпластифікатора на комплекс показників якості бетонних самоущільнювальних сумішей, що є ефективними з позицій бетонування густоармованих конструкцій. Показано, що використання меленого вапняку-черепашнику у вигляді наповнювача є вельми ефективним для одержання бетонних сумішей, що самоущільнюються. Суміші, що укладаються без вібрації, характеризуються дуже низьким показником сегрегації ( $SR \leq 5\%$ ). Визначено оптимальну область дозувань добавок, у якій забезпечується комплекс показників якості бетонної суміші з позицій самонівелювання та самоущільнення, а також міцність бетону, що задовольняє вимогам конкретного виготовлювача монолітних залізобетонних конструкцій. Оптимальне дозування суперпластифікатора становить  $СП=0,51... 0,53\%$ , наповнювача  $H=17...24\%$ .

**самоущільнювальний бетон, карбонатний наповнювач, суперпластифікатор**

D. M. POLYAKOV, S. V. KOVAL'  
SELF-COMPACTING CONCRETE WITH CARBONATE FILLER  
Odessa State Academy of Building and Architecture

The influence of carbonate filler and superplasticizer on complex parameters of quality indicators of self-compacting concrete mixes that are effective from a position of concreting reinforced construction is considered. It is shown, that using ground limestone-shell rock as a filler is rather effective for formulation of self-compacting concrete mixes. The mixes which are formed without vibration are characterized by rather low indicator of segregation ( $SR \leq 5\%$ ). The optimum area of dosages of admixtures is defined. In this area the complex indicators of concrete mix quality from the positions of self-leveling and self-compaction as well as the concrete strength meeting to the requirements of the concrete manufacturer of monolithic Ferro-concrete are provided. The optimum dosage of superplasticizer is  $SP=0,51...0,53\%$ , filler  $F=17...24\%$ .

**self-compacting concrete, carbonate filler, superplasticizer**

**Поляков Дмитро Михайлович** — асистент кафедри процесів та апаратів у технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: використання добавок та наповнювачів у бетонах.  
**Коваль Сергій Володимирович** — доктор технічних наук, професор кафедри процесів та апаратів у технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: будівельне матеріалознавство, модифікування бетонів поліфункціональними добавками.

**Поляков Дмитрий Михайлович** — ассистент кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование добавок и наполнителей в бетонах.

**Коваль Сергей Владимирович** — доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: строительное материаловедение, модифицирование бетонов полифункциональными добавками.

**Polyakov Dmytro Mykhaylovych** — assistant professor of the "Processes and Apparatus in the Technology of Building Materials" Chair of Odessa State Academy of Engineering and Architecture. Scientific interests: using mixtures and fillers in concretes.

**Koval' Sergij Volodymyrovych** — the doctor of Engineering Science, professor of the "Processes and Apparatus in the Technology of Building Materials" Chair of Odessa State Academy of Engineering and Architecture. Scientific interest: building materials science, modifying the concretes with multifunction additives.

УДК 691.32

**О. Б. НАСТИЧ**

Криворожский технический университет

## **ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО БЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ И ОКИСЛИТЕЛЯМИ**

Приведены результаты исследований прочностных свойств пористых бетонов, модифицированных железосодержащими веществами и окислителями. Показано влияние количества и вида модификаторов на прочностные свойства. Установлено, что комплексная добавка, представляющая собой дисперсную систему "железосодержащее вещество — окислитель", является эффективным газообразователем, позволяющим получать пористые бетоны достаточно высокого качества

**цемент, бетон, прочность, свойства, комплексная добавка, пористые бетоны, модификатор, дисперсная система**

Повышение стойкости бетона к тепловому действию окружающей среды является одним из важнейших направлений в технологии бетона. Согласно [1], разрушение бетона начинается с капилляров, лишенных воздушных микробуферов. Шлакопортландцементы имеют лучшее качество контракционных микрообъемов благодаря образованию комплексных соединений из извести и доменного граншлака. В портландцементных, согласно [1], образования из извести, выделившейся при гидролизе  $C_3S$ , должны быть связаны в комплексные соединения и привести к образованию контракционных микрообъемов, полезных для повышения качества бетона. Однако гидросульфат алюмината кальция (ГСАК), как составная часть цементного камня, ни в какое сравнение не может идти с гидросиликатами. Поэтому вызывают интерес результаты исследований [2], которые показали возможность получения комплексных соединений иного, чем ГСАК состава, обеспечивающих повышение прочности пористого бетона. Другим методом повышения прочности пористого бетона является применение поверхностно-активных, в частности, воздухововлекающих добавок [3]. Данные добавки замедляют седиментационные процессы, уменьшают количество и размер крупных пор в бетоне, образующихся в результате водоотделения, диспергируют крупные поры в большое количество мелких и этим, в конечном итоге, способствуют повышению прочности и водонепроницаемости бетона. Все гидрофобно-пластифицирующие добавки в той или иной степени обладают способностью некоторого воздухововлечения.

Целью данной работы является исследование прочностных и деформативных свойств пористого бетона в зависимости от исходного соотношения между компонентами дисперсной системы "цемент — добавка — вода", вида и содержания вводимых добавок. Исследования выполнялись в соответствии со стандартными методиками. Планирование экспериментов выполнено с применением различных добавок (табл. 1).

В качестве железосодержащего компонента в комплексных добавках использовали горные породы Криворожского месторождения или отходы горно-обогатительных комбинатов в количестве 19...20% от массы цемента. Такое их содержание выбрано, исходя из результатов исследований, приведенных в работе [2], в которой установлено, что это количество данного вещества обеспечивает получение максимальной прочности цемента, что, согласно [4], является определяющим показателем структурообразования цементного камня. Кроме того, в работе [5], установлено, что введение в состав портландцемента железосодержащих веществ типа горных пород Криворожского месторождения приводит к газообразованию.

Таблица 1 — Виды и состав добавок

Обозначение добавки	Расход компонентов добавки, % от массы системы			
	железосодержащее вещество	окислитель	Алюминиевый порошок ПАК-3	СНВ
СНВ	-	-	-	0,5
ЖОК	19,0	0,04	то же	-
АП-1	-	-	0,2	то же
АП-2	то же	то же	0,3	то же
АП-3	то же	то же	0,4	то же

В условиях эксперимента, при твердении дисперсной системы "портландцемент — добавка — вода" в течение 28 суток в нормальных условиях, наличие в ней комплексной добавки "ЖОК" приводит к увеличению пористости цементного камня (табл. 2). При этом открытая пористость, определенная методом гигрометрического насыщения цементного камня, снижается по сравнению с другими примененными добавками.

При равной пористости цементный камень, содержащий добавку "ЖОК", обладает большей прочностью (табл. 3) по сравнению с бездобавочным цементным камнем и цементным камнем, содержащим другие использованные добавки.

Очевидно, что повышение прочности цементного камня, полученного в результате твердения дисперсной системы "портландцемент — добавка "ЖОК" — вода", обеспечивается изменением вида и размеров пор. Как показал микроскопический анализ, в данной системе размер пор значительно меньше, чем размер пор при использовании в качестве поризующей добавки алюминиевого порошка.

Кроме этого, как показал рентгенофазовый анализ, в данной системе образуется значительное количество минералов на основе железа, содержащих значительное количество воды, которые выполняют роль армирующего элемента, усиливая стенки пор.

Таким образом, введение в состав вяжущего комплексной добавки, представляющей собой дисперсную систему "минеральное вещество на основе железа — окислитель", за счет поризации структуры цементного камня путем газообразования при взаимодействии железа с окислителем, а также повышения прочность матрицы, обеспечивает повышение прочности и морозостойкости

Таблица 2 — Пористость цементного камня

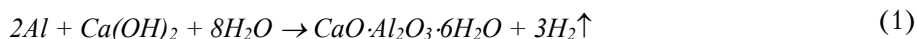
Вид добавки	Содержание добавки, %	Водоцементное отношение	Общая пористость, %	Открытая пористость, %
СНВ	0,5	0,35	8,9	6,2
ЖОК	19,04	то же	29,6	8,8
АП-1	0,2	то же	20,5	15,3
АП-2	0,3	то же	24,4	18,2
АП-3	0,4	то же	25,6	19,6

Таблица 3 — Прочность цементного камня

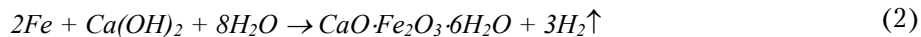
Вид добавки	Содержание добавки, %	Водоцементное отношение	Общая пористость, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, МПа
ЖОК	19,04	0,35	29,6	610	2,54
АП-1	0,2	то же	20,5	620	1,34

получаемого цементного камня. Установленные явления можно объяснить следующим образом.

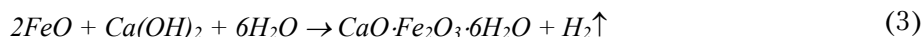
В системе "портландцемент — алюминиевый порошок — вода" алюминий вступает в реакцию с гидроокисью кальция с образованием шестиводного алюмината кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по реакции



В системе "портландцемент - железосодержащие горные породы — вода" железо, вводимое в систему горными породами, вступает в реакцию с гидроокисью кальция по реакции



с образованием шестиводного гидроферрита кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а оксид двухвалентного железа, также вводимый в систему горными породами, вступает в реакцию с гидроокисью кальция по реакции



с образованием шестиводного гидроферрита кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Т.е. в данном случае происходит переход железа из двухвалентной формы в трехвалентную.

Протекание данных реакций приводит к газообразованию в системе, которое и обеспечивает ее вспучивание и получение пористого бетона.

Введение в рассматриваемую систему "цемент — железосодержащее вещество — вода" окислителя приводит к интенсификации перехода двухвалентного железа в трехвалентное, что способствует увеличению газовыделения и, как следствие уменьшению пористости полученного бетона.

Это подтверждается установленным фактом газовыделения при смешивании железосодержащего вещества (горной породы или отходов горно-обогатительных комбинатов) с окислителем.

Прочность цементного камня при сжатии есть одним из основных показателей его качества и определяет область использования бетонов на его основе.

В данной группе экспериментов исследовалась прочность бетона, полученного в результате твердения дисперсной системы "портландцемент — вода — комплексный минерально-органический поризатор" в зависимости от водоцементного отношения и содержания комплексного поризатора, в соответствии с общепринятой методикой.

В условиях эксперимента увеличения водоцементного отношения или содержания комплексного минерально-органического поризатора в системе приводит к снижению прочности бетона (рис. 1). При этом увеличение содержания комплексного минерально-органического поризатора свыше 12% от массы системы "портландцемент — минеральная часть комплексного поризатора" приводит к снижению интенсивности потери прочности бетоном при увеличении водоцементного отношения.

Математическая обработка результатов данных экспериментов разрешила получить математическую модель прочности бетона при сжатии в зависимости от водоцементного отношения и содержания комплексного минерально-органического поризатора

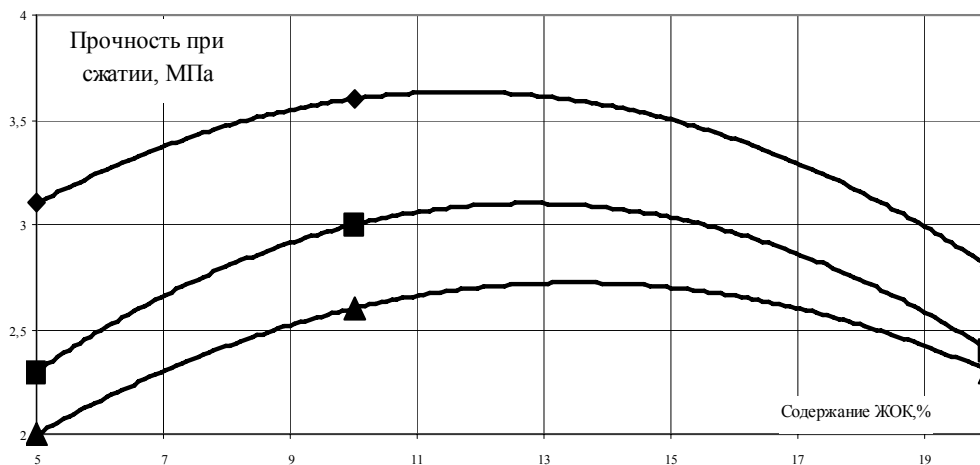


Рисунок 1 — Прочность цементного камня при сжатии.

$$R_w = -25.77 + 21.67 \cdot Y_2 - 0.67 \cdot Y_2^2 - Y_1(30.3 - 17 \cdot Y_2 + 0.68 \cdot Y_2^2) - Y_1^2(4.34 - 2.44 \cdot Y_2 + 0.11 \cdot Y_2^2) \text{ МПа}, \quad (4)$$

где  $Y_1 = 0,1 \cdot \Pi, \%$ ;

$$Y_2 = (B/C) \cdot 10;$$

$\Pi$  — содержание ЖОК;

$B/C$  — водоцементное отношение.

Из (4) вытекает, что оптимальное содержание (по прочности бетона при сжатии) комплексного минерально-органического поризатора в системе зависит от величины водоцементного отношения в ней.

Математическую модель прочности бетона при сжатии в зависимости от его плотности можно выразить уравнением

$$R_w = 5,394 - 0,0186 \cdot \rho + 0,0003 \cdot \rho^2, \quad (5)$$

где  $\rho$  — плотность цементного камня, г/см<sup>3</sup>.

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что комплексная добавка, представляющая собой дисперсную систему "железосодержащее вещество — окислитель", является эффективным газообразователем, позволяющим получать пористые бетоны достаточно высокого качества.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестоперов С.В. Долговечность бетона транспортных сооружений. / С.В. Шестоперов — М.: Изд-во Транспорт, 1966. — 500 с.
2. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред. Дис...докт. техн. наук. 05.23.05. — Кривой Рог, 2003. — 336 с.
3. Симонов М.З. Основы технологии легких бетонов / М.З. Симонов — М.: Стройиздат, 1973. — 584 с.
4. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. / Т.В.Кузнецова, И.В.Кудряшов., В.В. Тимашев — М.: Высш. шк., 1989. — 384 с.
5. Шишкин А.А. Вяжущие вещества на основе отходов горнорудной промышленности. / А.А. Шишкин — Кривой Рог: Изд-во Минерал, АГНУ, 2001. — 67 с.

О. Б. НАСТИЧ

МІЦНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТОГО БЕТОНУ, МОДИФІКОВАНОГО  
ЗАЛІЗОВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ І ОКИСЛЮВАЧАМИ

Криворізький технічний університет

Приведені результати досліджень міцнісних властивостей пористих бетонів, модифікованих залізовмісними речовинами і окислювачами. Показаний вплив кількості і виду модифікаторів на міцнісні властивості. Встановлено, що комплексна добавка, що є дисперсною системою "залізовмісна речовина — окислювач", є ефективним газоутворювачем, що дозволяє одержувати пористі бетони досить високої якості.

**цемент, бетон, прочность, свойства, комплексна добавка, пористі бетони, модифікатор, дисперсна система**

O. B. NASTICH

DURABLE PROPERTIES OF POROUS CONCRETE, MODIFIED BY FERROUS  
ADDITIVES AND OXIDANTS

Krivorozhsk Engineering University

The results of researches of durability properties of porous concretes are resulted modified by ferrous substance — have been given oxidant. Influence of amount and type of modifiers has been shown on durability properties. It is set that complex additive, being the dispersible system "ferrous substance an oxidant" is effective gasgenerator allowing to get porous concretes of enough high quality.

**cement, concrete, durability, properties, complex, addithve**



**Настич Олег Борисович** — старший викладач кафедри опору матеріалів та будівельної механіки Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби.

**Настич Олег Борисович** — старший преподаватель кафедры сопротивления материалов и строительной механики Криворожского технического университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

**Nastich Oleg Borisovych** — senior lecturer of "Resistance of Materials and Building Mechanics" Chair Krivorozhsk Engineering University. Scientific interests: building materials and wares .

УДК 691.32

**Е. В. ГЕРАСИМОВА**

Криворожский технический университет

## **ПРОЧНОСТЬ БЕТОНОВ С КОМПЛЕКСНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Приведенные результаты исследования физико-механических свойств бетона, модифицированного соединениями железа и карбоксиметилцеллюлозой. Показаны изменения этих свойств в зависимости от содержания соединений железа и карбоксиметилцеллюлозы.

Установлено, что введение в состав цементного бетона комплексной минерально-органической добавки состоящей из натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и железосодержащих горных пород, приводит к увеличению его прочности и величины адгезии к бетонной поверхности. При этом снижается влияние повышенных температур на величину указанных свойств бетона.

**прочность, цемент, бетон, система влияния, физико-механические свойства, температура, минерально-органическая добавка**

В цементном камне и в обычном бетоне существует развитая система пор, капилляров, трещин и других дефектов различного происхождения, размеров и форм, которые служат путями проникновения внешней среды в тело бетона.

Кроме этого, эти пустотные составляющие структуры бетона оказывают влияние на его физико-механические свойства, стойкость к действию агрессивных сред и, как следствие, его долговечность.

Если эти пустоты заполнить каким-либо веществом, которое имеет определенные физико-механические свойства, даже значительно отличающиеся от свойств бетона, то это в значительной мере может нейтрализовать влияние указанных дефектов структуры бетона и повысить стойкость бетона и другие его физико-механические свойства.

Так, полимерсодержащие бетоны обладают прочностными показателями и морозостойкостью на порядок выше аналогичных показателей обычного бетона. Водопоглощение полимерсодержащих бетонов в несколько раз меньше водопоглощения обычных бетонов.

Таким образом, улучшение эксплуатационных свойств бетонов за счет снижения их пустотности является в настоящее время одной из актуальных задач бетоноведения.

Анализ известных исследований в данном вопросе показал, что до настоящего времени задача снижения пустотности бетона решается путем введения в его состав высоковязких жидкостей типа петролатума, разбавленных смол или битума, мономеров либо полимеров [1, 2, 3]. Указанные вещества, в основном, вводятся в состав бетона двумя методами:

- пропитыванием готового бетонного изделия [1, 2, 3],
- введением полимеризующихся веществ в состав сухой смеси компонентов бетона с последующим затворением этой смеси водой [4].

Отдельно необходимо отметить применение солей щелочных металлов органических кислот для модификации структуры бетона [2, 5, 6]. В данном случае говорить о полимеризации как о таковой можно лишь со значительными оговорками. Однако, подходу строго к определению понятия "полимеризация", и в данном случае можно использовать этот термин, так как при этом происходит соединение одинаковых по составу отдельных элементов (радикалов органических кислот) в единый комплекс через ионы кальция, которые выделяются при твердении цемента.

Наряду с высокими значениями отдельных физико-механических свойств, полимерсодержащие бетоны, особенно создаваемые на основе термопластических полимеров, обладают целым рядом недостатков, которые не ликвидированы до настоящего времени. Так, введение в состав портландцементных композиций термопластических полимеров приводит (при прочих равных условиях) к снижению их прочности при сжатии и истираемости [6, с. 145]. Кроме того, деформативность таких полимерсодержащих бетонов, в большинстве случаев, выше деформативности обычных цементных бетонов. А при условии использования некоторых термопластических полимеров (например, поливинилацетата и др.) значительно снижается водостойкость бетонов.

Достаточно высокие показатели морозостойкости полимерсодержащих бетонов на термопластических полимерах объясняются, прежде всего, снижением открытой пористости бетона, однако зависят от вида термопласта, т.е. его устойчивости к действию низких температур. Данные о термической устойчивости и долговечности таких композиций практически отсутствуют, однако, исходя из известных свойств термопластов, эти показатели не должны быть высокими.

Анализ известных работ в области исследования свойств полимерсодержащих бетонов и термопластов [6, 7] показал, что указанные недостатки полимерсодержащих бетонов обуславливаются свойствами полимеров — термопластов, примененных для производства таких бетонов. Это объясняется следующим.

Само определение "термопласты" относится к смолам, способным при нагревании размягчаться, а затем плавиться и при охлаждении снова затвердевать. Это свойство термопластов обусловлено линейным строением их макромолекул, представляющих собой цепочки, состоящие из отдельных звеньев с гибкими связями. Кроме того, сцепление макромолекул в термопластах обусловлено силами межмолекулярного сцепления, величина которых зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше сцепление между молекулами вплоть до полного нарушения сцепления.

Кроме этого, данные полимеры имеют способность, при определенной температуре, переходить в высокоэластичное состояние. При этом сегменты макромолекул этих полимеров под действием напряжений от внешней нагрузки стремятся выпрямить макромолекулы в направлении действия внешней силы, что способствует увеличению деформаций.

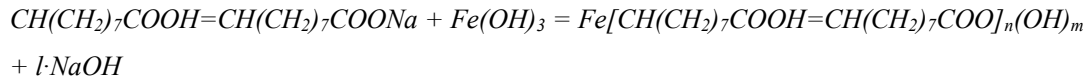
В рассматриваемых полимерсодержащих бетонах, очевидно, существуют три вида связей между структурными элементами: связи между минеральными компонентами, связи между органическими компонентами и связи между минеральными и органическими компонентами. Как показано выше, наиболее деформативными являются связи, в которых участвуют органические компоненты. Тогда, при приложении внешней нагрузки, согласно законам композиционных материалов, наибольшая концентрация напряжений будет на участках наименее деформативных связей, т.е. связей между минеральными компонентами системы. Это и приведет к их разрыву при относительно меньших внешних нагрузках и объясняет снижение прочности таких бетонов при сжатии, так как направление выпрямления (деформирования) макромолекул полимера не совпадает с направлением разрушающих напряжений. В термопластических полимерах наряду с кристаллической всегда присутствует и аморфная фаза. Отношение объема кристаллической фазы к общему объему характеризует степень кристалличности полимера. Чем больше степень кристалличности, тем выше теплостойкость, жесткость и прочность полимера. В тоже время, степень полимеризации (кристалличности) полимеров в полимерсодержащих бетонах величина практически не контролируемая, зависящая от условий его твердения, степени гидратации цемента и количества оставшейся свободной воды.

В общем, термопластам присущи недостатки, ограничивающие их применение в строительстве. Это низкая теплостойкость и модуль упругости, хрупкость при температурах ниже температуры хрупкости, большая ползучесть, склонность к старению [7]. Данные недостатки термопластов переносятся на полимерсодержащие бетоны на их основе.

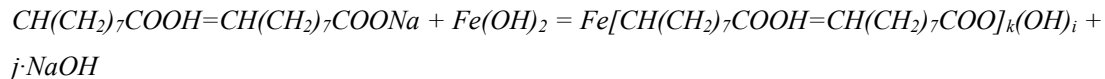
Известно [7], что полимеры с линейным строением молекул при нагревании размягчаются, в полимерах же трехмерного строения длинные цепи связаны между собой короткими поперечными цепями. Чем больше число таких связей, тем меньше их способность при нагревании размягчаться. В связи с этим имеют интерес результаты исследований [8, 9], в которых доказано, что железо и его соединения обладают повышенной способностью обеспечивать полимеризацию, обеспечивая сращивание молекул солей органических кислот в значительные комплексы, которые по своим свойствам и составу близки к полимерам.

Целью проведенных авторами исследований, результаты которых приведены в настоящей статье, является изучение возможности повышения прочности бетонов, содержащих полимеризованные составляющие при повышенных температурах.

Как известно, при взаимодействии железосодержащих химических соединений с натриевой солью олеиновой кислоты — олеатом натрия, происходит реакция присоединения ионов железа к углеводородным радикалам олеиновой кислоты, например, по реакции



или



В данном случае возможно образование продуктов реакции по схеме, показанной на рис. 1.

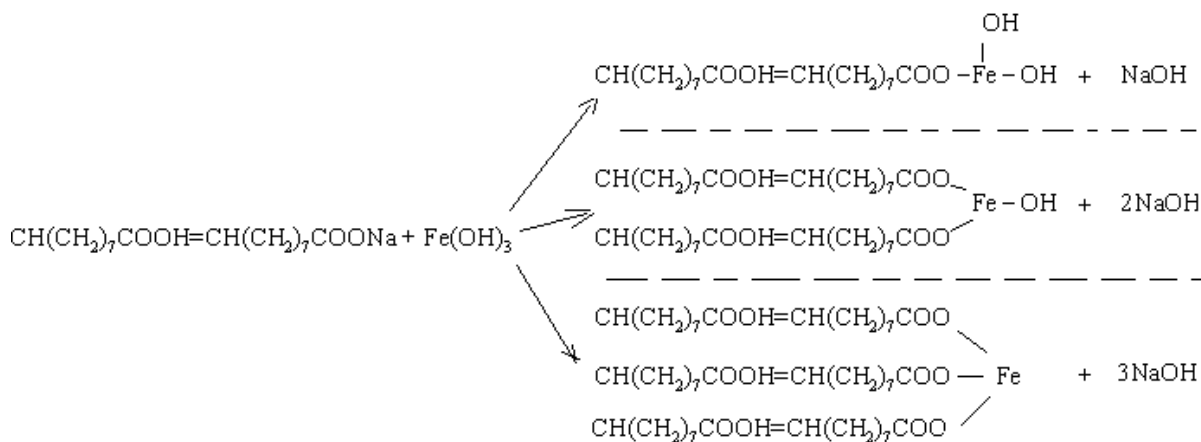
В присутствии свободного железа происходит разрыв двойной связи в радикале ненасыщенной кислоты и "степень полимеризации" системы возрастает, а это, как известно [7], приводит к увеличению теплостойкости, прочности и долговечности полимеров.

Таким образом, при взаимодействии соединений железа с солями органических кислот возможна полимеризация не полимеризующихся в обычных условиях производных органических соединений. Присутствие свободного железа повышает степень полимеризации таких соединений, переводя их из полимеров линейного строения в полимеры с разветвленной структурой. Это, как указывалось выше, приведет к повышению теплостойкости бетонов, содержащих данные полимеры.

Для подтверждения данного вывода автором статьи были проведены экспериментальные исследования влияния температуры на прочность бетона, содержащего добавку, включающую органическую составляющую и соединения железа.

В качестве связующего в исследованиях был принят портландцемент ОАО "Кривой Рог цемент", в качестве органической составляющей добавки была принята натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, в качестве железосодержащего компонента — горные породы Криворожского месторождения. Изготовление образцов и определение прочности бетона производилось согласно стандартным методикам. В процессе экспериментов варьируемыми параметрами были приняты содержание минерально-органической добавки и соотношение между ее органической и железосодержащей частями при постоянном составе бетона.

В результате экспериментов установлено, что введение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в состав бетона повышает его прочность при сжатии и величину адгезии к бетонной поверхности на 15 и 50% соответственно. Однако нагревание такого бетона до температуры 120° С приводит к снижению этих показателей на 30 и 70% соответственно по сравнению с бетоном без добавок.



**Рисунок 1** — Схема реакции взаимодействия олеата натрия с гидроокисью трехвалентного железа.

Введение в состав бетона комплексной добавки, содержащей натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы и железосодержащие горные породы Криворожского месторождения, приводит к повышению прочности при сжатии и величину адгезии на 30 и 70% соответственно. При этом нагревание такого бетона до температуры 120°С не привело к изменению величины контролируемых показателей.

Таким образом, введение в состав цементного бетона комплексной минерально-органической добавки, состоящей из натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и железосодержащих горных пород, приводит к увеличению его прочности и величины адгезии к бетонной поверхности. При этом снижается влияние повышенной температуры на величину указанных свойств бетона.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заславский И.Н., Флак В.Я, Чернявский В.Л. Долговечность зданий и сооружений предприятий черной металлургии. — М.: Стройиздат, 1979. — 72 с.
2. Защита железобетонных изделий петролатумом / Чернявский В.Л., Савенков В.В., Заславский И.Н. и др. — К.: Будівельник, 1980. — 64 с.
3. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини: Підручник. — К.: ТОВ УВПК "ЕкосОб", К.: КНУБА, 2003. — 472 с.
4. ДБН В.2.6-22-2001 "Конструкции зданий и сооружений. Устройство покрытий с применением сухих строительных смесей". — К.: Госстрой Украины, 2001. — 52 с.
5. Справочник по химии цемента / Бутт Ю.М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др. Под ред. Б.В.Волконского и Л.Г.Судакаса. — Л.: Стройиздат, Ленинг.отд-ние, 1980. — 224 с.
6. Сухие строительные смеси: Справочное пособие / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд и др. — К.: Техника, 2000. — 226 с.
7. Шейкин А.Е. Строительные материалы: Учебник для вузов. — М.: Стройиздат, 1978. — 432 с.
8. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: Дис... докт. техн. наук: 05.23.05. — Кривой Рог, 2003. — 326 с.
9. Волков М.И., Борщ И.М., Королев И.В. Дорожно-строительные материалы: Учебник. — М.: Транспорт, 1965. — 523 с.

К. В. ГЕРАСИМОВА

#### МІЦНІСТЬ БЕТОНІВ З КОМПЛЕКСНОЮ ПОЛІМЕРНОЮ ДОБАВКОЮ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА І ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Криворізький технічний університет

Приведені результати дослідження фізико-механічних властивостей бетону, модифікованого з'єднаннями заліза і карбоксиметилцелюлозою. Показані зміни цих властивостей залежно від вмісту з'єднань заліза і карбоксиметилцелюлози.

Встановлено, що введення до складу цементного бетону комплексної мінерально-органічної добавки карбоксиметилцелюлози, що складається з натрієвої солі і залізовмісних гірських порід, приводить до збільшення його міцності і величини адгезії до бетонної поверхні. При цьому знижується вплив підвищених температур на величину вказаних властивостей бетону.

**прочность, цемент, бетон, система влияния, физико-механических свойств, температура, минерально-органическая добавка**

E. V. GERASIMOVA

#### DURABILITY OF CONCRETES, WITH COMPLEX POLYMERIC ADDITIVES ON THE BASIS OF IRON AND ORGANIC COMPOUNDS

Krivorozhsk Engineering University

The results of physical of — mexanical — properties research of concrete, iron modified by combinations and by a carboxymethylcellulose have been given Rotined changes of these properties depending on content of connections of iron and carboxymethylcellulose. It is set that introduction complex mineral-organic additive consisting of sodium salt into the cement concrete of carboxymethylcellulose, and ferrous rocks leads to increasing of its durability and adhesion value to the concrete surface. Thus influencing of enhanced temperatures on the value of the indicated concrete properties.

**durability, cement, concrete, system of influence, physical and mechanical properties, temperature, mineral-organic additive**

**Герасимова Катерина Варфоломійвна** — доцент кафедри фізики Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби.

**Герасимова Екатерина Варфоломеевна** — доцент кафедры физики Криворожского технического университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

**Gerasimova Katerina Varfolomiyevna** — assistant professor of the "Physics" Chair of Krivorozhsk Engineering University. Scientific interests: building material and wares.

УДК 621.643.25.002.2

**В. Н. ПИЛИПЕНКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНА ТРУБ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Выполнен анализ напряженно-деформированного состояния железобетонных труб, предназначенных для водоотведения бытовых и промышленных стоков. Рассмотрен механизм формирования как семейства локальных, так и магистральных трещин, определяющих эксплуатационную надежность труб. Установлен четырехстадийный механизм формирования напряженно-деформированного состояния бетона железобетонных канализационных труб в результате действия одноосевой сжимающей нагрузки: до нагрузки, равной 30% от предельной, бетон ведет себя как упругое тело; при нагрузке 30-50%  $\sigma_{пр}$  начинается трещинообразование на границе раздела фаз "цементный камень — заполнитель"; при нагрузках 50-75%  $\sigma_{пр}$  происходит образование трещин в матрице бетона; при напряжениях, превышающих 75%  $\sigma_{пр}$ , формируются магистральные трещины, бетон разрушается.

**железобетонные трубы, бытовые и промышленные стоки, бетон, цементный камень, заполнитель, нагрузка, магистральные трещины**

Одним из условий обеспечения долговечности бетонных труб канализационных коллекторов является высокая трещиностойкость материала. Как известно [1], в подавляющем большинстве случаев процесс разрушения бетона происходит в результате прорастания одной из трещин или семейства разветвленных трещин через его сечение. Такие трещины часто называют магистральными. При эксплуатации бетонного сооружения магистральные трещины в течение длительного времени не наблюдаются, а затем, появившись и с большой скоростью двигаясь сквозь бетонный массив, быстро его разрушают.

При накоплении усталостных деформаций в бетоне происходят следующие физические процессы: вначале наблюдается образование зародышевых микротрещин, их нестабильный рост, а затем распространение или блокировка трещин в объёме, содержащем структурные элементы (границы заполнителей, поры и полости различного происхождения), являющиеся препятствиями для микротрещин [2].

Цель работы состоит в исследовании процесса образования магистральной трещины, что позволит развить представления о кинетике разрушения бетона специального назначения, эксплуатирующегося в условиях воздействия агрессивных сред. В самом деле, рост магистральной трещины определяется состоянием и процессами в очень малой области — у вершины этой трещины. В бетоне, представляющем собой неоднородный материал, трещины могут развиваться в различных зонах: в цементной матрице, в заполнителе и в контактной зоне [3]. Трещины имеют тенденцию легко проникать из более жесткого в менее жесткий материал. Обратное явление затруднено, то есть возможна остановка трещин на границе раздела компонентов.

Достаточным условием для разрушения образца материала является образование одной или нескольких магистральных, то есть сквозных трещин. При таком условии наличие в бетонном элементе даже значительного числа несквозных трещин еще не говорит о его разрушении; с другой стороны, образование, например, сквозной продольной трещины в сжатом бетонном элементе считается эквивалентным его разрушению, даже если образовавшиеся части ещё могли бы выдержать сжимающую нагрузку [4].

Зарождение макротрещины, обусловленное хрупким разрушением в её вершине, в общем случае не является „гарантом“ глобального разрушения элемента бетонной трубы. При хрупком разрушении

нестабильное развитие трещины начинается сразу после её старта, но трещина может остановиться, не разрушив элемент трубы [5].

Таким образом, надёжность элементов бетонных труб в общем случае определяется не только условиями старта трещины, но и кинетикой её роста.

Старт трещины при хрупком разрушении реализуется по механизму встречного процесса, который включает зарождение и развитие микротрещины в зоне предразрушения и её объединение с макротрещиной.

Дальнейшее развитие макротрещины возможно по двум альтернативным механизмам [6].

Первый механизм базируется на представлении, что рост макротрещины происходит за счёт непрерывного зарождения у её вершины микротрещин, которые, развиваясь, объединяются с макротрещиной. Иными словами, рост макротрещины есть не что иное, как непрерывный акт зарождения хрупкого разрушения. Очевидно, что при хрупком развитии трещины по первому механизму необходима достаточно большая энергия, так как непрерывно (по мере роста трещины) должны обеспечиваться необходимые и достаточные условия зарождения макроразрушения, что связано с меньшим или большим, но обязательно с наличием пластического деформирования у вершины движущейся макротрещины.

Второй возможный механизм развития трещины базируется на следующих представлениях. После объединения микротрещины с макротрещиной идёт непрерывное динамическое развитие макротрещины при отсутствии заметного пластического деформирования у вершины быстро развивающейся трещины (недостаточно времени на реализацию релаксационных процессов в вершине). При этом энергия, необходимая для старта трещины, выше, чем энергия, требующаяся на её развитие. Следовательно, динамическое развитие трещины при хрупком разрушении наиболее вероятно происходит по второму механизму.

С целью исследования изменений, происходящих в структуре бетона в процессе разрушения под действием одноосной сжимающей нагрузки, были проведены эксперименты. При этом установлено, что изменение структуры бетонных образцов проходит четыре стадии. На первой стадии в бетоне возникают внутренние напряжения без образования трещин, то есть бетон ведет себя как упругое тело. Эта стадия продолжается до нагрузки, составляющей около 30% от разрушающей нагрузки. На второй стадии, при нагружении до 50% от разрушающей нагрузки, образуются трещины в контактном слое между цементной матрицей бетона и зёрнами крупного заполнителя. На третьей стадии (до 75% от разрушающей нагрузки) возникшие трещины расширяются, и происходит образование трещин непосредственно в цементной матрице. На последней, четвертой стадии, при напряжениях, превышающих 75% разрушающей нагрузки, отдельные трещины смыкаются, образуя систему трещин, и начинается разрушение бетона.

Для исследования влияния механических характеристик и состояния поверхности заполнителя на прочность бетона испытывали три типа образцов: балочки, состоящие наполовину из заполнителя и раствора, и призмы с включениями заполнителя. Поверхность заполнителя в различных сериях опытов шлифовали, делали шероховатой, покрывали полиэтиленовой пленкой или приклеивали к раствору эпоксидным клеем. Модельный заполнитель был также изготовлен из раствора. Исследования показали, что прочность сцепления заполнителя с раствором при изгибе не зависит от прочности заполнителя, а прочность сцепления при сдвиге со сжатием (по наклонному сечению) является функцией прочности заполнителя и состояния его поверхности. Независимо от прочности и состояния его поверхности первые трещины в бетоне при осевом сжатии появлялись по поверхности сцепления заполнителя с раствором. При прочности заполнителя ниже прочности раствора в дальнейшем одновременно развивались трещины в заполнителе и в растворной части и, наконец, разрушение от сжатия заполнителя приводило к разрушению бетона. Поэтому прочность бетона зависела от прочности заполнителя.

При прочности заполнителя выше прочности растворной части бетона на последующих стадиях нагружения растворные трещины сливаются с трещинами сцепления, образуя непрерывную систему трещин, параллельных действию нагрузки. На последнем этапе локальное разрушение растворной части вблизи заполнителя приводит к разрушению бетона в целом, поэтому прочность при сжатии такого бетона в основном зависит от прочности раствора. При прочности заполнителя, меньшей прочности раствора, соотношение прочностей раствора и бетона растёт при увеличении соотношения прочностей заполнителя и раствора, а при прочности заполнителя больше прочности раствора соотношения прочностей бетона и раствора несколько уменьшаются при росте соотношения прочностей заполнителя и раствора. Поэтому использование высокопрочных заполнителей не



является обязательным для получения высокопрочного бетона. Шероховатость поверхности заполнителя влияет на прочность сцепления, но слабо сказывается на прочности бетона при сжатии.

По данным [7], бетон при сжатии может разрушаться по одному из трёх механизмов: вследствие раскалывания заполнителей, от нарушения сцепления цементной матрицы или раствора с крупным заполнителем или от разрушения самой цементной матрицы. Все три механизма разрушения могут иметь место в бетоне одновременно. Количество плоскостей разрушения при деформации бетона в предельном состоянии уменьшается при увеличении крупности заполнителя, что приводит к снижению прочности бетона. С другой стороны, при увеличении крупности заполнителя возрастает концентрация напряжений, что также снижает прочность бетона.

Для определения путей упрочнения структуры бетона исследован процесс микротрещинообразования образцов на стадии, предшествующей нестабильному развитию трещин. При сравнении влияния мелкого и крупного заполнителей на кинетику развития трещин установлено, что зёрна крупного заполнителя вызывают концентрацию напряжений. Это связано с наличием трещин в контактном слое между крупным заполнителем и растворной частью.

При исследовании характера микроразрушений в структуре бетона наибольшее количество трещин наблюдалось в контактной зоне заполнитель — цементная матрица, причем трещины по границе сцепления были открытыми и непрерывными. Во всех составах наблюдалось прохождение трещин сцепления в цементной матрице через поры. Трещины сцепления в большинстве проходили по нижней грани зёрен крупного заполнителя. Небольшие неровности зёрен не влияли на непрерывность трещин сцепления. Тонкие трещины в цементной матрице обычно распространялись между соседними зёрнами крупного заполнителя, из которых достаточно было одному иметь трещину сцепления. Трещины сцепления появлялись в результате водоотделения и дифференциальных объёмных деформаций.

При исследовании микроструктуры бетона, эксплуатировавшегося в агрессивных условиях, установлено, что микротрещины имели межкристаллический характер. При возрастании влажности среды микротрещины приобретали транскристаллический характер и проходили через кристаллы кальцита, а также через капиллярные и структурные поры или вдоль более крупных микротрещин в бетоне на границах заполнителя и цементной матрицы.

В процессе обследования состояния бетонных труб канализационного коллектора, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред различной природы, установлено, что способность бетона противостоять распространению трещин в значительной степени зависит от дисперсности и зернового состава заполнителя. Более высокие значения параметров прочности и трещиностойкости получены у бетона на основе заполнителя, содержащего сравнительно крупные зерна с соответствующей меньшей дисперсностью. Начальные трещины в бетоне имели раскрытие около 30 мкм и сужались к устью до 1 мкм. Траектория роста трещин в бетоне носила извилистый характер в сравнении с цементной матрицей, где микротрещины имели вид ломаной линии. Трещины в бетоне во многих случаях ветвились по трём и более направлениям. Устье трещины часто располагалось около крупных зёрен песка или зерна крупного заполнителя. Вблизи конца трещины наблюдалось множество микротрещин. В зоне устья главной трещины зафиксированы диффузионные микротрещины, которые можно рассматривать как зону предразрушения. Размер этой зоны составляет 1...4 мм для цементной матрицы и растворной части.

При исследовании микроструктуры цементной матрицы разрушающегося бетона установлено, что трещины располагаются преимущественно вокруг реликтовых зёрен цемента, вдоль кристаллов портландита, которые имеют склонность к раскалыванию, а также проходят через поры. Трещины часто имеют разветвления, зигзагообразные включения длиной около 10 мкм, а также пересечения. Наблюдаются неразрушенные участки цементного камня, являющиеся мостиками прочности. Разрушение бетона происходит при преодолении микротрещиной энергетического барьера и направленной перпендикулярно направлению растягивающих усилий.

Вывод. При исследовании состояния микроструктуры бетона труб, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред, подтверждена необходимость восстановления несущей способности конструктивных элементов путем нанесения защитного слоя специального бетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ansari F. Analysis of Micro-Cracked Zone in Concrete //Fract. Toughness and Fract. Energy Concr. Proc. Int. Conf. — Amsterdam. — 1985. — P. 229-240.
2. Bochenek A., Prokopski G. Badania Wplywu Stosunku Wodno-Cementowego na Mikromechanizm Pecania Betonu

- Zwyklego //Arch. Inz. Lad. — 1988. — № 2. — P. 261-270.
3. Chatterji S. Probable Mechanisms of Crack Formation at Early Ages of Concretes: A Literature survey// Cem. and Concr. Res. — 1982. — Vol. 3. — P. 371-376.
  4. Cotterell Brian, Mai Yiu-Wing. Crack Growth Resistance Curve and Size Effect in the Fracture of Cement Paste / /J. Mater. Sci. — 1987. — Vol. 8. — P. 2734-2738.
  5. Fanella David, Kracinovic Dusan. Size Effect in Concrete //J. Eng. Mech. — 1988. — Vol. 4. — P. 704-715.
  6. Price Walter H. Control of Cracking of Concrete during Construction //Concr. Int. Des. and Constr. — 1982. — Vol. 1. — P. 40-43.
  7. Struble L.J., Stutzman P.E., Fuller E.R. Microstructural Aspects of The Fracture of Hardened Cement Paste // J. Amer. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 12. — P. 2295-2299.

**В. М. ПИЛИПЕНКО**

## **ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ БЕТОНУ ТРУБ КАНАЛІЗАЦІЙНИХ КОЛЕКТОРІВ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

**Донбаська національна академія будівництва і архітектури**

Виконано аналіз напружено-деформованого стану залізобетонних труб, що призначені для водовідведення побутових і промислових стоків. Розглянуто механізм формування як сімейства локальних, так і магістральних тріщин, що визначають експлуатаційну надійність труб. Встановлено чотирихстадійний механізм формування напружено-деформованого стану бетону залізобетонних каналізаційних труб у результаті дії одноосного стискового навантаження, а саме: до навантаження, що складає 30% від граничної бетон веде як пружне тіло; при навантаженні 30-50%  $\sigma_{\text{пр}}$  починається тріщиноутворення на межі розділу фаз "цементний камінь — заповнювач"; при навантаженнях, що перевищують 50-75%  $\sigma_{\text{пр}}$  починається виникнення тріщин в матриці бетону; при напруженні, що перевищують 75%  $\sigma_{\text{пр}}$  формується магістральні тріщини, бетон руйнується.

**залізобетонні труби, побутові і промислові стоки, бетон, цементний камінь, заповнювач, навантаження, магістральні тріщини**

**V. M. PILIPENCO**

## **PROVIDING CONCRETE LASTING OF SEWERS PIPES OF SEWERAGE COLLECTORS IN THE PROCESS OF EXPLOITATION**

**Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture**

The analysis of the tensely-deformation state of the reinforced-concrete pipes intended for water disposal domestic and industrial flows has been carried out. The mechanism of forming of both the family of local and main cracks determining operating reliability of pipes has been considered. It was set four stage mechanism of forming of the tensely-deformed state of concrete of reinforce-concrete sewerage — pipes as a result of action of the one anis squeezing loading: to the loading of 30% from maximum a concrete behaves as resilient body: with loading of 30-50%  $\sigma_{\text{gr}}$  crack forming begins on the border of phases "division cement stone-filler"; with loading of 50-75%  $\sigma_{\text{gr}}$  there is of main in the matrix of concrete; with tensions of above 75%  $\sigma_{\text{gr}}$  there is formed main cracks, a concrete collapses.

**reinforced-concrete pipes, domestic and industrial flows, concrete, cement stone, filler, loading, main cracks flows, concrete, cement stone, filler, loading, main cracks**

**Пилипенко Володимир Миколайович** — кандидат технічних наук, доцент, докторант кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка способів підвищення корозійної стійкості бетонних і залізобетонних конструкцій, що працюють в агресивних середовищах.

**Пилипенко Владимир Николаевич** — кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка способов повышения коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, работающих в агрессивных средах.

**Pilipenco Volodymyr Mikolayevych** — a candidate of engineering sciences, assistant professor, a doctoral-student of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: elaboration of enhancing corrosive stability of concrete and reinforced-concrete constructions operating in aggressive environments

УДК 666.9

**В. В. ПУНАГІН**

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФОРМАТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОЛИТНОГО БЕТОНА**

Рассмотрены перспективы получения бетона для возведения высотных монолитных зданий, обладающего определенными структурными характеристиками и проведении анализа деформативных свойств с позиций физики хрупкого разрушения. Приведено описание разработанной модели распространения трещины с учетом физической природы связи между характеристиками структуры, прочностью и трещиностойкостью бетона на активированной цементной системе. Показано, что дисперсно-кристаллитной структуре цементной матрицы отведена ведущая роль в процессах деформирования и разрушения монолитного бетона.

**монолитный бетон, деформативные свойства, цементная матрица, микропластические свойства**

Ввиду гетерогенности структуры бетона, различных условий твердения и технологических особенностей до настоящего времени не существует единой физической концепции деформирования и разрушения бетона, которая могла бы объяснить влияние структурных превращений на деформативность и прочность монолитного бетона для возведения высотных зданий и тем самым определить пути достижения все возрастающих эксплуатационных требований к материалу [1...4].

Цель исследований заключается в получении бетона для возведения высотных монолитных зданий, обладающего определенными структурными характеристиками, и в проведении анализа деформативных свойств с позиций физики хрупкого разрушения.

Образцы обычного цементного камня и бетона изготовлены из портландцемента ПЦ I-500-Н ОАО "Кривой Рог Цемент", речного песка с  $M_{кр} = 2,1$  и гранитного щебня фракции 10-20. Активированная цементная система включает кремнеземосодержащий наполнитель с удельной поверхностью  $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ , пластификатор и химический оптимизатор структурообразования.

Анализ электронных стереофрактограмм цементной матрицы бетонных призм, нагруженных выше точки  $R_t$  и полностью разрушенных, показал, что процесс макро- и микроразрушения бетона и цементной матрицы носит кинетический характер и начинается с зарождения и развития микротрещин скола в кристаллитах гидросиликатов кальция, которые расположены вблизи концентраторов напряжений (пор и других технологических дефектов).

Предположительно возможны два механизма возникновения ступенек скола: либо они образуются в результате скола по плоскостям спайности при переходе трещины в кристаллит с другой ориентацией, либо в результате пластических сдвигов по плоскостям легкого скольжения, которые содержат молекулы подвижной воды. Оба эти механизма приводят к тому, что величина эффективной энергии разрушения, которая в конечном итоге определяет прочность и трещиностойкость бетона, становится функцией не только общей пористости и степени гидратации, но и характеристик дисперсно-кристаллитной структуры.

Дисперсно-кристаллитная структура, объединяющая характеристики кристаллических и полукристаллических фаз, состоящих из кристаллогидратов коллоидных размеров ( $30...1000 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ) и пор размером такого же порядка, остается малоизученной. Для анализа дисперсно-кристаллитной структуры в комплексе с другими физическими методами применялся метод малоугловой рентгенографии. Для широкого набора образцов активированной цементной системы получены функции распределения пор по размерам, удельные поверхности, средние размеры кристаллитов.

Наблюдения поверхностей разрушения с помощью растрового электронного микроскопа показали, что в активированной цементной системе возникшие трещины скола останавливаются границами кристаллитов, особенно в тех местах, где ориентация плоскостей спайности при переходе в соседний кристаллит скачкообразно изменяется.

Для распространения трещины от одного зерна к другому до окончательного макроскопического разрушения необходимо, чтобы упругой энергии, которая освобождается при распространении трещины, было достаточно не только для образования новых поверхностей магистральной трещины, но также и для компенсации всей дополнительной работы, затрачиваемой на производство пластических деформаций и образование ступенчатых поверхностей скола. Когда пластическая деформация ограничивается тонким слоем на поверхности микротрещины, именно так и обстоит дело в цементной матрице бетона, можно рассматривать работу локальных пластических деформаций на единицу поверхности  $\Delta\gamma$  как дополнительную энергию, которая должна быть прибавлена к поверхностной энергии  $\gamma$  в уравнении Гриффица-Орована [5], описывающем условия распространения трещины в поликристаллических материалах:

$$\sigma = \sqrt{E\gamma^* / \bar{t}} = K / \sqrt{\bar{t}}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — некоторое критическое напряжение;  $E$  — модуль упругости;  $\gamma^* = \gamma + \Delta\gamma$  — эффективная поверхностная энергия разрушения;  $\bar{t}$  — средний размер кристаллита;  $K^2 = E\gamma^*$  — коэффициент вязкости разрушения.

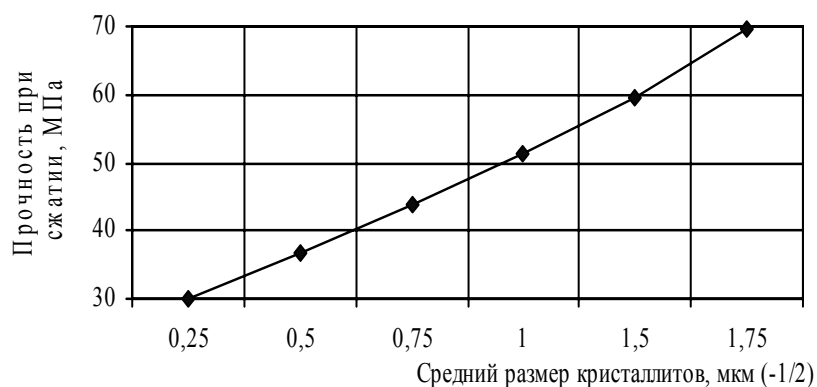
Уравнение (1) справедливо и для пористых тел при введении в него коэффициентов, учитывающих пористость и другие дефекты.

Возможность применения соотношений указанного типа к активированной цементной матрице бетона, а, следовательно, и физических моделей разрушения, лежащих в основе этих уравнений, проверена экспериментально. С этой целью построены зависимости "прочность — средний размер кристаллита геля С-S-Н" (рис. 1) и вычислена эффективная энергия разрушения через экспериментально наблюдаемую величину  $K_{Ic}$  (рис. 2). Степень гидратации и общая пористость образцов оставались постоянными. Средний размер кристаллитов геля С-S-Н вычислялся по данным малоугловой рентгенографии.

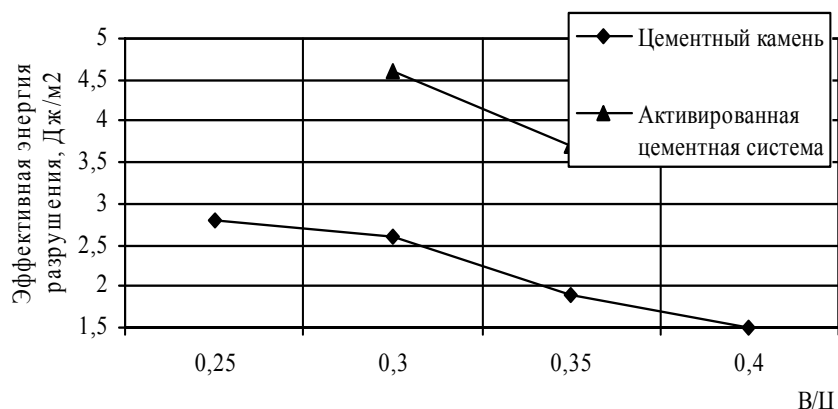
Из представленных результатов следует: прочность активированной цементной матрицы бетона зависит от размера кристаллита по закону  $\frac{1}{\sqrt{\bar{t}}}$ ; не только степень гидратации и общая пористость

определяют прочность цементной матрицы, при одинаковых значениях этих характеристик прочность может значительно изменяться по причине отличия в дисперсно-кристаллитной структуре геля С-S-Н; эффективная энергия разрушения оказалась на порядок больше, чем поверхностная энергия  $\gamma^*$ , вычисленная из кристаллохимических данных и измеренная адсорбционными методами.

С помощью модели распространения трещины раскрыта физическая природа связи между характеристиками структуры, прочностью и трещиностойкостью бетона на активированной цементной системе, наблюдаемая при изменении параметров физико-химической активации и условий твердения бетона. Анализ этой связи приводит к следующим выводам.



**Рисунок 1** — Зависимость прочности цементной матрицы бетона от размера кристаллита.



**Рисунок 2** — Зависимость эффективной энергии разрушения цементного камня от водоцементного отношения.

1. Физико-химическая активация цементной системы монолитного бетона способствует улучшению микропластических свойств кристаллитной структуры, уменьшению размеров зерен и пор цементного геля, а также в равномерном распределении в микрообъемах.

2. Способность структуры активированной цементной матрицы бетона к микропластическим деформациям повышает эффективную энергию разрушения, а малые размеры кристаллитов приводят к увеличению микрообъемов, в которых эта деформация развивается. Таким образом, повышается вязкость разрушения, трещиностойкость и прочность бетона в целом.

Эксперименты по измерению вязкости разрушения показали, что относительно низкая прочность цементной матрицы обычного бетона обусловлена в первую очередь наличием в ней неравномерного распределения продуктов гидратации клинкерных минералов. Создание мелкозернистой равномерной структуры из кристаллитов, способных к микропластическим деформациям, без технологических дефектов, можно рассматривать как один из основных путей повышения прочности и трещиностойкости монолитного бетона для высотного строительства на основе активированной цементной системы.

Методами малоугловой рентгенографии и дифрактометрии изучены физические процессы структурообразования клинкерных минералов и портландцемента в условиях физико-химической активации. При твердении паст на основе  $C_3S$  и портландцемента одновременно с гидратацией на ранних стадиях происходит формирование первичной надмолекулярной структуры, черты которой сохраняются в затвердевшем состоянии. Вторичные надмолекулярные образования (глобулы, волокна, пачки) формируются в виде мелкозернистой равномерной матрицы или в виде крупных агрегатов вблизи исходных зерен в обычном цементном тесте. Последний тип структуры приводит к снижению вязкости разрушения и прочности. Таким образом, физико-химическая активация цементной системы является мощным регулятором дисперсно-кристаллитной структуры.

Результаты испытаний на сжатие бетонных призм размером 10x10x40 см подтвердили вывод о том, что дисперсно-кристаллитной структуре цементной матрицы отведена ведущая роль в процессах деформирования и разрушения монолитного бетона. Первая параметрическая точка  $R_T^\circ$ , характеризующая нижнюю границу процесса трещинообразования, для образцов активированной цементной системы лежит выше по сравнению с контрольными на 36...44%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цементные бетоны с минеральными наполнителями /Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов., В.Н. Выровой, С.М. Чудновский. — К.: Будівельник, 1991. — 136 с.
2. Shayan A., Quick G.W. Microscopic Features of Cracked and Uncracked Concrete Railway Sleepers //ACI Materials Journal. — 1992. — Vol. 89. — No. 4. — P. 348-360.
3. Мурин А.Н. Химия несовершенных ионных кристаллов / Мурин А.Н. — Л.: Изд. ЛГУ, 1995. — 272 с.
4. Рубен Г.К. Описание напряженно-деформированного состояния нормальных сечений изгибаемых элементов на основе полных аналитических диаграмм материалов. Труды РИСИ: Вопросы прочности, деформативности и трещиностойкости железобетонных конструкций / Рубен Г.К. — Ростов-на-Дону: РИСИ. — 1986. — С. 48-57.
5. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. — М.: Наука, 1995. — 256 с.

В. В. ПУНАГІН

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДЕФОРМАТИВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
МОДИФІКОВАНОГО МОНОЛІТНОГО БЕТОНУ

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка  
В. Лазаряна

Розглянуті перспективи отримання бетону для зведення висотних монолітних будівель, який володіє певними структурними характеристиками і проведення аналізу деформативних властивостей з позицій фізики крихкого руйнування. Наведено опис розробленої моделі поширення тріщини з урахуванням фізичної природи зв'язку між характеристиками структури, міцністю й тріщиностійкістю бетону на активованій цементній системі. Показано, що дисперсно-кристалітній структурі цементної матриці відведена провідна роль у процесах деформування й руйнування монолітного бетону.

**монолітний бетон, деформативні властивості, цементна матриця, мікропластичні властивості**

V. V. PUNAGIN

FEATURES OF DEFORMATIVE CHARACTERISTICS FORMING OF MODIFIED  
MONOLITHIC CONCRETE

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician  
V. Lazaryan

The prospects of concrete producing are considered for erection of height monolithic buildings, possessing certain structural features and analysis carrying out of deformative properties from the positions of physics of fragile destruction. There was been given description of the elaborated model of cracks spreading taking into account the physical nature of the interaction between characteristics of the structure, durability and concrete crack resistance on activated cement system on was shown that the dispersive-crystalline structure of cement matrix has a leading role in the deformation and destruction of the monolithic concrete.

**Monolithic concrete, deformability characteristics of cement matrix, microplastic properties**

**Пунагін Володимир Володимирович** — кандидат технічних наук, доцент, докторант Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. Наукові інтереси: технологія монолітного бетону.

**Пунагін Владимир Владимирович** — кандидат технических наук, доцент, докторант Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна. Научные интересы: технология монолитного бетона.

**Punagin Volodymyr Volodymyrovych** — candidate of Engineering sciences, assistant professor, a doctoral-student of the Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named after academician V. Lazaryan. Scientific interests: technology of monolithic concrete.

УДК 666.972.5

**Д. В. РУДЕНКО**

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БЕТОНЫ ПОВЫШЕННОЙ СУЛЬФАТОСТОЙКОСТИ**

Представлены результаты исследований процесса накопления сульфатов в бетоне специального назначения. Установлен механизм повышения сульфатостойкости бетона за счет комплексного влияния следующих факторов: метаморфизма алюминатных и алюмоферритных фаз, а также химического связывания свободной извести аморфизованными частицами минерального модификатора на ранних стадиях твердения. Эти процессы происходят в пластическом состоянии бетона.

**бетон, цементная система, сульфатостойкость, кварцевые заполнители**

Повышение сульфатостойкости бетона в условиях агрессивного воздействия является следствием физико-химических процессов взаимодействия компонентов структуры бетона с сульфатным раствором [1, 2].

Следует учесть также возможность влияния структуры бетона на количество и соотношение основных продуктов агрессивного воздействия гипса и гидросульфоалюмината кальция [3, 4].

В этой связи целесообразно исследовать процесс накопления сульфатов в бетоне. Наряду с количеством сульфатосодержащих новообразований на сульфатостойкость влияет их качество, т.е. "опасная" или "безопасная" форма при кристаллизации.

Целью исследований является установление механизма повышения сульфатостойкости бетона за счет комплексного влияния следующих факторов: метаморфизма алюминатных и алюмоферритных фаз, а также химического связывания свободной извести аморфизованными частицами минерального модификатора на ранних стадиях твердения. Эти процессы происходят в пластическом состоянии бетона.

Морфологические и кристаллохимические изменения гидратных новообразований в процессе химического взаимодействия сульфатных растворов с клинкерными минералами модифицированной цементной системы способствуют, кроме коагуляции пор, к развитию "сульфатного барьера". Образовавшийся "сульфатный барьер" препятствует проникновению сульфат-ионов вглубь бетона. В соответствии с изложенным, определены следующие направления физико-химического исследования.

Сравнительное изучение накопления гипса и гидросульфоалюмината кальция в бетоне при агрессивном воздействии сульфатов.

Микроскопическое изучение новообразований при сульфатной коррозии.

Зависимость накопления новообразований сульфатов в бетоне от времени концентрации сульфат-иона в среде получена при изучении образцов бетона на трех видах цементов, на кварцевом и кварцево-железистом песках.

Определение в бетоне сульфатов, гипса и гидросульфоалюмината кальция (ГСАК) произведено по методике [5], основанной на низкой растворимости ГСАК в его насыщенном растворе и значительно большей растворимости в нем гипса.

Методика заключается в растворении исследуемой навески измельченного бетона в известковом растворе ГСАК. Количество ГСАК определяли по разности между общим количеством сульфата в пробе и количеством гипса, находящегося в фильтре известкового раствора, насыщенного ГСАК.

В табл. 1 представлены результаты определения накопления сульфатов в образцах бетона на среднеалюминатном и сульфатостойком цементах после 12 месяцев испытания. Данные подтверждают вывод о том, что в модифицированной цементной матрице бетона уменьшается накопление сульфатов в 1,6...2,1 раза в наружном слое и в 1,7...3,0 раза во внутреннем слое образцов. Химический анализ показывает относительное увеличение сульфатов во внутренней зоне образца.

Для исследования новообразований в модифицированной цементной матрице бетона после испытания на сульфатостойкость использован также рентгенографический метод. Применялась сравнительная рентгенография образцов на кварцевом и кварцево-железистом песках до и после испытания на сульфатостойкость.

В бетоне на среднеалюминатном портландцементе и кварцевом песке до сульфатизации идентифицированы: кальцит (дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям ( $d=3,86; 3,03; 2,49; 2,28 \cdot 10^{-10}$  м) и арагонит ( $d=3,40; 3,29; 3,70; 1,98 \cdot 10^{-10}$  м), а также портландит ( $d=4,93; 2,63 \cdot 10^{-10}$  м) и реликтовые клинкерные минералы ( $d=2,65...2,77 \cdot 10^{-10}$  м).

Гипс и трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция представлены весьма слабыми максимумами соответственно при  $d=7,7 \cdot 10^{-10}$  м и  $d=9,8 \cdot 10^{-10}$  м. Согласно химическому анализу, содержание гипса и гидросульфалюмината кальция составляло соответственно 0,6% и 0,33% в пересчете на сульфат-ион. Установлена незначительная примесь кварца по максимуму при  $d=3,37 \cdot 10^{-10}$  м.

После 6 месяцев испытания в растворе с концентрацией 10 г/л сульфат-ионов обнаружены следующие изменения.

Появляются новые максимумы гипса ( $d=4,29; 2,87 \cdot 10^{-10}$  м) и гидросульфалюмината кальция ( $d=5,6 \cdot 10^{-10}$  м), а ранее наблюдаемые увеличиваются соответственно в 3...7 и 2...3 раза.

Исчезают рентгенографические признаки портландцемента.

Во внутренней зоне образца (по сравнению с наружным слоем) дифракционные линии гипса и гидросульфалюмината кальция более интенсивны и наблюдается весьма слабая линия гиббсита ( $d=4,7 \cdot 10^{-10}$  м).

Рентгенографический и химический анализы показывают относительное увеличение сульфатов во внутренней зоне образца. Рентгенографически подтверждается сохранение кальцита, арагонита и реликтов клинкера, а кварц после испытания на сульфатостойкость становится более рентгенокристаллическим.

В зависимости от изменения состава среды, вида цемента и мелкого заполнителя наблюдаются следующие особенности.

При уменьшении концентрации раствора с 10 г/л до 5 г/л сульфат-ионов рентгенограмма в основном воспроизводится. Отмечено, что дифракционные линии гидросульфалюмината кальция становятся интенсивнее относительно гипса, что подтверждено химическим анализом, а линия гиббсита отсутствует.

При уменьшении pH среды с 10 до 7 понижается относительная интенсивность дифракционных линий гипса. Уменьшение содержания гипса в образцах подтверждено химическим анализом. При

**Таблица 1** — Результаты определения накопления сульфатов в образцах бетона после 12 месяцев испытания

Цемент	Вид бетона	Kc <sub>12</sub>	Содержание сульфатов (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) в образцах, %			
			наружный слой		внутренний слой	
			свободный (гипс)	связанный (ГСАК)	свободный (гипс)	связанный (ГСАК)
Среднеалюминатный	Обычный	0,83	1,12	1,41	1,32	1,20
Сульфатостойкий		0,85	1,07	1,63	1,29	1,37
Среднеалюминатный	На активированном вяжущем	0,88	0,97	1,12	1,03	1,09
Сульфатостойкий		0,92	0,94	1,28	0,91	1,14



этом сохраняются менее интенсивные линии портландита ( $d=4,93; 2,03 \cdot 10^{-10}$  м) и становится интенсивнее линия гиббсита ( $d=4,7 \cdot 10^{-10}$  м).

Целью микроскопических исследований являлось сравнение состава и структуры твердой фазы:

а) мелкозернистого бетона до начала испытания образцов и после их испытания в среде с концентрацией 75 г/л сульфат-ионов;

б) мелкозернистого бетона после испытания на сульфатостойкость в растворе с 1, 5, 20 г/л сульфат-ионов;

в) мелкозернистого бетона на кварцевом и кварцево-железистом песках;

г) мелкозернистого бетона на среднеалюминатном и сульфатостойком портландцементе.

Исследования проведены с помощью оптического микроскопа, набора иммерсионных жидкостей и микрофотографирования образцов бетона в виде шлифов и сколов.

Структура мелкозернистого модифицированного бетона на кварцевом песке до испытания представлена зернами песка, между которыми расположены прослойки мелкокристаллической цементной матрицы, а также отдельными порами. Кварцевый песок имеет примесь обломков раковин и изредка зерен полевого шпата. Имеются мелкокристаллические продукты на стенках пор и вокруг отдельных зерен песка, не определяемые оптическим методом.

Цементная матрица имеет крипнокристаллическое строение, равномерное по всему полю шлифа без разделения по зонам. В образцах не наблюдается новообразований гипса, карбоната кальция или гиббсита в порах, в виде крупных кристаллов или в виде каемок вокруг зерен заполнителя. Основное отличие структуры после испытания на сульфатостойкость заключается в кристаллизации новообразований гипса.

Новообразования гипса наблюдаются в массе цементной матрицы бетона и особенно между зернами песка и цементного камня. Иногда новообразования гипса образуют тонкие, ветвящиеся прослойки толщиной от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров. Многие зерна кварцевого песка имеют тонкие каемки гипса, расположенные вокруг зерен или вдоль части их поверхности. Такие каемки являются иногда продолжением тонких прослоек, пронизывающих массу цементной матрицы. Наиболее значительные скопления гипса встречаются на границах отдельных зерен заполнителя и на стенках полостей пор, когда достигают величины до 60 мкм. Каемки гипса у поверхности зерен песка часто имеют мелкокристаллическое строение.

В полостях воздушных пор встречаются новообразования гиббсита в виде прозрачных пластинчатых хорошо ограненных кристаллов размером от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров (примерно 500 мкм).

На зернах кварцевого песка не наблюдаются следы коррозии. Наблюдаются каемки новообразований кальцита вокруг зерен кварца. Они образуют зону карбонизации, их количество убывает к центру образца.

В зоне карбонизации практически отсутствуют новообразования гипса. Последний появляется сразу же за границей зоны карбонизации, образуя зону гипсования. Учитывая эту зональность и длительное воздействие сульфатагрессивного раствора, можно предположить, что образование гипса и кальцита происходит последовательно.

Отложения гипса в порах заполняют полости частично. Очень редко мелкие поры целиком заполнены новообразованиями гипса. В более крупных порах гипсовые каемки на стенках по толщине в 2...3 раза превосходят каемки вокруг зерен кварца. Это можно объяснить более благоприятными условиями кристаллизации и питания раствором. Количественно образование гипса составляет 0,5% массы изучаемого образца. Гиббсит наблюдается только в некоторых порах и составляет сотые доли процента. Следует отметить, что кристаллы гиббсита растут перпендикулярно к стенкам пор, а размеры их составляют, в основном, до 50 мкм.

Основная масса цементной матрицы имеет кристаллическое строение. Наблюдаются признаки ее частичной перекристаллизации, продукты которой могут быть представлены также гидросульфалюминатом кальция, не определенным оптическим методом.

Структура образцов бетона на кварцевом песке и среднеалюминатном портландцементе после испытания в агрессивной среде отличается в зависимости от концентрации сульфат-ионов. Образцы, хранящиеся в сульфатной среде с 1 г-экв/л сульфат-ионов, имеют на поверхности сульфатную каемку шириной около 3...5 мкм. Она образована отдельными кристалликами или сростками ГСАК. Подобные кристаллики или сростки образований ГСАК находятся также в порах образца. В глубине образца видимые признаки образования коррозии отсутствуют.

В образцах не наблюдается значительных новообразований гипса вокруг зерен кварцевого песка.

Структура бетона на кварцевом песке и сульфатостойком портландцементе после испытания в среде с концентрацией 20 г/л сульфат-ионов имеет существенные отличия в зависимости от содержания ОМК.

Образцы бетона на активированном вяжущем содержат незначительное количество гидросульфоалюмината кальция. Визуально не наблюдается его разрушающее действие на цементный камень, в котором отсутствуют трещины между зернами песка.

Каемка карбоната кальция на поверхности образца отсутствует.

Структура мелкозернистого бетона на кварцево-железистом песке до испытания представлена зернами песка, прослойками мелкокристаллической цементной матрицы.

Новообразования мелкокристаллического гидросульфоалюмината кальция развиты преимущественно около пор. В массе цементной матрицы не образуются скопления микроагрегатов гипса или гидросульфоалюмината кальция. Наблюдаются отдельные новообразования мелкокристаллического гиббсита в массе цементной матрицы.

Отсутствует коррозия зерен железистого песка. Наблюдаются также отдельные зерна кварца.

Цементная матрица образца до и после испытания почти не отличается в структурном и вещественном отношении (исключая наличие гипса). Обе структуры близки, характеризуются монолитным строением и плавным переходом от зерен песка к цементной матрице.

В образце после испытания основная масса цементной матрицы перекристаллизована. Отдельные кристаллические новообразования крупнее, чем в образце на кварцевом песке после испытания.

Новообразований гиббсита в порах практически не наблюдается. Возможно предположение, основанное на том, что в образце на кварцевом песке, где гиббсит наблюдается в порах, имеется много похожих по оптическим свойствам новообразований в цементной матрице.

В образце на железистом песке, где гиббсит практически отсутствует в порах, подобные образования в цементном камне развиты изначально.

Образцы бетона на кварцево-железистом песке и среднеалюминатном портландцементе испытывали в среде с концентрацией сульфат-иона 5 г/л. В структуре бетона обнаружено немного гипса, заполняющего поры, т.е. в неопасной форме. Чаще наблюдаются сульфатизированные зоны контактного слоя между зернами песка ("мостики").

Исследование сравнительного влияния сульфатагрессивного воздействия на структуру растворной части бетона позволяет сделать следующие выводы.

Основное отличие структуры бетона на кварцевом мелком заполнителе после испытания на сульфатостойкость заключается в кристаллизации новообразований гипса, гидросульфоалюмината кальция и гиббсита. Новообразования гипса располагаются, в основном, в виде каемок вокруг зерен кварца и ветвящихся прослоек в массе цементной матрицы. Это расположение гипса является одной из причин разрушения образца.

Установлено, что отличие структуры образцов бетона на железистых и кварцевых песках заключается в расположении новообразований гипса и гидросульфоалюмината кальция. Одной из причин повышенной сульфатостойкости бетона на железистом песке является структура контактного слоя, упрочненного моносulfатной формой гидросульфоалюмината кальция. Новообразования гипса располагаются, в основном, в сферических порах.

Следовательно, дополнительная сульфатизация при воздействии сульфат-ионов создает зоны, в которых гидросульфоалюминат кальция упрочняет структуру бетона при сульфатагрессивном воздействии.

Исследование физико-химическими методами показало, что выдерживание бетона на активированном вяжущем в сульфатагрессивной среде не только значительно уменьшает количество новообразований гипса и гидросульфоалюмината кальция, но также увеличивает количество гиббсита в образцах бетона.

Относительное повышение сульфатостойкости бетона на активированном вяжущем в сульфатагрессивной среде можно объяснить частичным предотвращением кристаллизации сульфатов в опасной форме и упрочняющим воздействием кристаллогидратных новообразований.

При одновременном использовании кварцево-железистого песка повышается стойкость контактной зоны в структуре бетона.

При совместном воздействии обоих положительных факторов сложно количественно определить долю каждого из них.

Можно предположить, что диффузия сульфатной среды в поры бетона приводит к конкурентному связыванию кальций-ионов поровой жидкости. В результате частичного связывания кальций-ионов

уменьшается вероятность образования гидросульфоалюмината кальция.

Таким образом, уменьшение накопления сульфатов в бетоне на активированном вяжущем можно объяснить и уменьшением проницаемости бетона, и уменьшением концентрации кальций-ионов, необходимых для образования и кристаллизации гидросульфоалюмината кальция в гипсе.

**Вывод.** В результате проведенных исследований установлено зональное расположение кристаллогидратных новообразований. При достаточно большой концентрации сульфат-ионов (15 мг-экв/л) в цементной матрице образуются три зоны:

I зона — каемка кальцита на поверхности образца. Этот слой, осажденный на поверхности бетона, имеет толщину от нескольких до десятков микрометров. Он образуется, по-видимому, при встречной диффузии сульфатной среды и поровой жидкости бетона. Его толщина и степень прерывистости зависит от степени активации вяжущего.

II зона — прилегающий к поверхности бетона слой интенсивной карбонизации толщиной от нескольких десятков микрометров до миллиметра. Этот слой характеризуется массовой кристаллизацией новообразований кальцита в порах цементной матрицы и, возможно, частичным преобразованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция и кальцита.

III зона — внутренняя область бетона или слой выборочной карбонизации. Эта область характеризуется наличием отдельных и групповых новообразований кальцита. Они чаще расположены у пор или у поверхности зерен заполнителя или у трещин, то есть в местах выборочного и преимущественного контакта поровой жидкости с диффундирующими компонентами сульфатной среды.

Следовательно, дополнительная карбонизация за счет среды создает зоны, в которых карбонат кальция упрочняет структуру бетона при сульфатагрессивном воздействии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойкова А.И. Твердые растворы цементных минералов / А.И. Бойкова — Л.: Наука, Ленингр. отделение, 1994. — 100 с.
2. Jost K.N., Zimmer B. Relation between the Crystal Structures of Calcium Silicates and their Reactivity against Water / Jost K.N., Zimmer B. // Cem. and Concr. Res. — 1984. — V. 14. — P. 177-184.
3. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шпыновой. — Львов: Вища школа. Изд-во при Львовском ун-те, 1981. — 160 с.
4. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский. — К.: Будівельник, 1991. — 136 с.
5. Курбатова И.И. Современные методы химического анализа строительных материалов / И.И. Курбатова — М.: Стройиздат, 1992. — 161 с.

Д. В. РУДЕНКО

МОДИФІКОВАНІ БЕТОНІ ПІДВИЩЕНОЇ СУЛЬФАТОСТІЙКОСТІ

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

Представлені результати досліджень процесу накопичення сульфатів у бетоні спеціального призначення. Встановлено механізм підвищення сульфатостійкості бетону за рахунок комплексного впливу наступних факторів: метаморфізму алюмінатних і алюмоферитних фаз, а також хімічного зв'язування вільного вапна аморфізованими частками мінерального модифікатора на ранніх стадіях тверднення. Ці процеси відбуваються у пластичному стані бетону.

**бетон, цементна система, сульфатостійкість, кварцеві заповнювачі**

D. V. RUDENKO

MODIFIED CONCRETES WITH INCREASED SULPHATE RESISTANCE

East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal'

The results of research process of sulphate accumulation in the concrete of special purpose. It was established mechanism of sulphate resistance concrete at the expense of the complex influence of factors: metamorphism of aluminate and aluminous ferrite phases, as well as chemical binding of free lime by amorphous mineral modifier particles in the early stages of concrete hardening. These processes occur in the plastic state of concrete.

**concrete, cement system, sulphate resistance, quartz fillers**

**Руденко Дмитро Вікторович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри будівництва Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Наукові інтереси: бетони на активованій в'язучій речовині для ремонту і відновлення транспортних споруд.

**Руденко Дмитрий Викторович** — кандидат технических наук, доцент кафедры строительства Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. Научные интересы: бетоны на активированном вяжущем для ремонта и восстановления транспортных сооружений.

**Rudenko Dmytro Viktorovych** — candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Building" Chair of Eastern Ukrainian National University after V. Dal'. Scientific interests: concretes on the activated astringent for repairing and restating of the transport structures.

УДК 666.972.4:16

**Ю. В. ПУНАГИНА**

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна

**ДИФфуЗИОННЫЙ И КАПИЛЛЯРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС В  
ФОРМУЕМОМ ПОДВОДНОМ МАССИВЕ**

В статье рассмотрена необходимость исследования процессов диффузионного и капиллярного массопереноса при формировании подводного бетонного массива путем насыщения крупного заполнителя цементно-песчаным раствором. Полученное уравнение массопереноса из бетонного или растворного цилиндрического образца учитывает основные процессы механизма взаимодействия компонентов модифицированной цементной системы гидротехнического бетона в подводной среде. Это уравнение также позволяет определить относительную плотность бетонного массива подводного формирования.

**гидротехнический бетон, массоперенос, диффузия, скорость адсорбции**

При формировании подводного бетонного массива по раздельной технологии с использованием модифицированного цементно-песчаного раствора важное значение приобретает исследование процессов диффузионного и капиллярного массопереноса. Эти процессы сопровождают отжим воды из крупного заполнителя. Полнота отжима влаги из межзерновых полостей в значительной мере определяет качество подводного бетона. Особое влияние процессы диффузионного и капиллярного массопереноса оказывают на структуру и свойства цементной матрицы гидротехнического бетона.

В рамках проблемы исследования массопереноса в цементном камне и бетоне исследователи, как правило, ограничиваются обсуждением диффузионного или капиллярно-диффузионного механизма [1-3]. Причина, очевидно, в том, что в бетоне - этой сложной гетеропористой системе — количественное описание процессов весьма сложно. По всей видимости, невозможно предложить единый метод количественного исследования кинетики водопоглощения из-за высокой степени изменчивости процесса. В нашем случае отжим межзерновой влаги из формуемой бетонной смеси является тем же процессом массопереноса с обратным знаком.

Таким образом, известные методы исследования массопереноса в бетоне не позволяют оценить кинетику процесса отжима воды по глубине формуемого слоя [4, 5]. Также затруднительно рассчитать суммарное количество воды, отжимаемой из бетонного массива. Однако необходимо использовать дифференциальный подход к процессу массопереноса для решения задач определения, например, условий критического водоотделения по толщине формуемого слоя, а также управления свойствами модифицированной цементной матрицы бетона, структура которой формируется в водной среде.

Целью исследований является исследование механизма водного массопереноса в модифицированной цементной матрице и цементно-песчаном растворе, формирующихся в водной среде, и получение дифференциального уравнения, описывающего процесс. При этом одной из задач исследования является проведение экспериментов на образцах-цилиндрах с различной пористостью крупного заполнителя и переменным отношением диаметра  $d$  цилиндра к его высоте  $h$ , что позволяет подойти к массопереносу с ограничением одномерности задачи.

Отформованные под водой образцы высушивали до постоянной массы при температуре 105...110°C в сушильном шкафу, охлаждали при температуре 20° С в атмосфере 60% влажности, затем помещали их в насыщенный или 8% раствор KCl на 2, 4 и 7 сут. После извлечения из раствора образцы раскалывали на 10 равных частей, в которых по методу Фольгарда определяли содержание хлор-ионов и взвешиванием (по количеству содержащейся в каждой части воды) — концентрацию

хлор-ионов в поровом электролите. По этой методике производилась косвенная оценка процесса массопереноса в модифицированной цементной матрице и цементном камне бетона традиционного приготовления. По результатам экспериментов строились графические зависимости количества Cl-ионов в единице массы образца — удельное хлоросодержание  $a_{cl}$  — и концентрации Cl-ионов в поровом электролите  $C_{cl}$  как функций высоты образца  $h$ .

По графику кинетики соленакопления установлено, что с уменьшением плотности образца кривые сдвигаются вправо, в сторону возрастания  $h$ , увеличиваются  $a_{cl}^{max}$  и  $C_{cl}^{max}$ . Численные значения характеристик  $a_{cl}$  и  $C_{cl}$  резко изменяются в зависимости от начального водосодержания образцов, очевидно, как из-за различия в скорости, так и в механизме влагопереноса.

Необходимо отметить высокую подвижность Cl-ионов и высокую проницаемость по отношению к ним всех исследованных образцов, что характерно для бетона подводного формирования.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Очевидно, даже в случае достаточно низких значений В/Ц, а оно варьировалось в пределах 1,25...1,5НГ, образцы остаются хлоропроводящими на значительную высоту: 10 см для насыщенного и 7...8 см — для 8% раствора KCl.

**Таблица 1** — Основные характеристики кинетики водопроницаемости образцов подводного бетонирования

Характеристика образца	Условия насыщения	Удельное содержание Cl-ионов (мг/г)	Общее количество поглощенных Cl-ионов (мг)	Концентрация Cl-ионов, %	Глубина проникновения Cl-ионов (см)	Высота зоны адсорбции (см)	Высота зоны кристаллизации (см)	Пористость (%/см <sup>3</sup> )
Цементный камень 1,25НГ	KCl насыщ.	26-27/ 17-18	279-354/ 178-181	18-21/ 12,5	9-10/ 8-9	8-9/ 1-2	8-9/ 1-2	28/0,15 13/0,06
	KCl 8%	7/5,4-6	55-69/ 35-41	5-6,7/ 4,1	6-8/ 6-7	6-8/ 0-1	-/-	28/0,15 13/0,06
То же, 1,5НГ	KCl насыщ.	26-32/22,5	313-457/ 146	13,5- 17,5/13,3	10/7	4-8/ 0-2	4-8/ 0-2	33/0,21 14/0,07
	KCl 8%	8,5-9,5/ 6-8	83-96,2/ 44,4-67	5-6/ 3,8-5,3	8-9/ 5,5- 7	6-9/ 0-4	-/-	33/0,21 14/0,07
Модифицированная цементная система	KCl насыщ.	7-8/ 5,-5,2	112/ 59-63	17-18/ 12,9-13,1	5-7/ 4-6	5-7/ 3-4	6-9/ 3-4	15/0,07 5,9/0,02
	KCl 8%	1,9-2,1/ 1,7-2,9	25-31/ 13-20	3,9-7,1/ 4-5	3-4/ 3-4	4-6/ 3-5	-/-	15/0,07 5,9/0,02
Модифицированный цементно-песчаный раствор	KCl насыщ.	7/ 5,2-5,8	108/ 57-61	19-20,5/ 14,2-14,8	5-7/ 6-7	5-8/ 3-4	6-10/ 3-4	16/0,07 6,5/0,03
	KCl 8%	2,6-3,5/ 2-3,5	30-49/ 15-31	4,5-13/ 5-6	4-5/ 3-4	6-7/ 6-7	-/-	16/0,07 6,5/0,03

Примечание: Числитель — поверхностные слои, знаменатель — глубинные слои.

В образцах цементно-песчаного раствора, изготовленных на модифицированной цементной системе,  $a_{cl}$  уменьшается в 3,6...4,2 раза по сравнению с обычным цементным камнем с одновременным понижением значений  $C_{cl}^{max}$ . Очевидно, этот факт можно объяснить с позиций адсорбции, связанной со свойствами внутренней поверхности модифицированной цементной системы. Количество цементного камня — активного по отношению к хлор-ионам среды — уменьшается в три раза (Ц:П=1:3) на единицу массы образца, следовательно, уменьшается остаточное количество адсорбированных слоев воды на этой внутренней поверхности цементного камня и количество электростатически связанных с этими слоями Cl-ионов. Песок же по отношению к Cl-ионам адсорбционно пассивен и не влияет на кинетику миграции их в образце.

При двухсуточном твердении образцов в насыщенном растворе KCl ионы хлора проникали на глубину 5...7 см, что подтверждает предположение о том, что модифицированная цементная система способна химически или физико-химически препятствовать миграции Cl-ионов вглубь бетона.

При исследовании кинетики соленакопления образцов, изготовленных из модифицированной цементной системы, можно заметить, что наблюдается значительное снижение всех характеристик проницаемости отформованного подводного бетона. Это можно объяснить тем, что модифицирование цемента изменяет картину пористости образцов и одновременно уменьшает количество адсорбционно активной среды.

Для математического описания водного массопереноса в бетоне подводного твердения необходимо учесть все участвующие во взаимодействии цементной матрицы с окружающим раствором процессы: капиллярное впитывание влаги в растворе солей, адсорбцию воды внутренней поверхностью модифицированной цементной матрицы, а также диффузию воды из формируемой структуры.

Массоперенос в цилиндрических образцах можно описать вторым законом Фика:

$$\partial C / \partial \tau = D \Delta C \quad (1)$$

Для одномерной задачи

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial y^2) \quad (2)$$

Принимая во внимание возможность химического взаимодействия опытного раствора:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial y^2) - KC^n, \quad (3)$$

где  $K$  — константа скорости взаимодействия;

$n$  — порядок реакции.

Вследствие избирательной адсорбции растворителя в активированной цементной системе уравнение примет вид:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial y^2) - KC^n - F(\varphi, W) \partial / \partial y (Cy^\alpha), \quad (4)$$

где  $F(\varphi, W)$  — коэффициент, учитывающий структуру и свойства внутренней поверхности модифицированной цементной системы.

При установившемся процессе количество воды, перемещающейся в образце, равно количеству воды, отжимаемой с поверхности образца. В этом случае

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial y^2) - KC^n - F(\varphi, W) \partial / \partial y (Cy^\alpha) + V_v (\partial C / \partial y), \quad (5)$$

причем

$$V_v = H / \eta (\partial p / \partial y), \quad (6)$$

где  $\eta$  — условная вязкость воды;

$H$  — проницаемость образца;

$\partial p / \partial y$  — градиент давления в направлении массопереноса.

Если же процесс капиллярного впитывания еще не стабилизировался, следует воспользоваться уравнением:

$$\partial C / \partial \tau = D(\partial^2 C / \partial y^2) - KC^n - F(\varphi, W) \partial / \partial y (C y^\alpha) + (V + V_y) (\partial C / \partial y), \quad (7)$$

где  $V$  — скорость движения жидкости в капилляре;

$V_y$  — скорость адсорбции воды в порах.

Скорость  $V$  можно определить из зависимости:

$$V = (\rho R^2 / 8\eta) [(2 \cos \Theta) / (\rho R y) - (\sin \beta)], \quad (8)$$

где  $R$  — радиус капилляра;

$\rho$  — плотность раствора;

$\beta$  — угол наклона капилляра к горизонту.

Вывод. Полученное уравнение массопереноса (7) из бетонного или растворного цилиндрического образца учитывает основные процессы механизма взаимодействия компонентов модифицированной цементной системы гидротехнического бетона в подводной среде. Это уравнение также позволяет определить относительную плотность бетонного массива подводного формирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. John M. Hooks. HPS bridges for the 21-st century // Bridge Views. — 1999. — Issue No. 6. — P. 1-3.
2. Sinda S.G. Properties of sand-mix shotcrete // Shotcreting. — 1987. — Vol. 7. — P. 143-159.
3. Горчаков Г.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов / Горчаков Г.И. — М.: Стройиздат, 1996. — 216 с.
4. Артамонов В.С. Защита от коррозии транспортных сооружений / Артамонов В.С. — М.: Стройиздат, 1996. — 192 с.
5. Моренный Я.И. Тоннели с обделкой из монолитного прессованного бетона / Моренный Я.И. — М.: Транспорт, 1993. — 271 с.

Ю. В. ПУНАГІНА

ДИФУЗІЙНИЙ ТА КАПІЛЯРНИЙ МАСОПЕРЕНОС У ПІДВОДНОМУ МАСИВІ,  
ЩО ФОРМУЄТЬСЯ

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка  
В. Лазаряна

У статті розглянута необхідність дослідження процесів дифузійного й капілярного масопереносу при формуванні подводного бетонного масиву шляхом насичення крупного заповнювача цементно-піщаним розчином. Отримане рівняння масопереносу з бетонного або розчинного циліндричного зразка враховує основні процеси механізму взаємодії модифікованої цементної системи гідротехнічного бетону в подводному середовищі. Це рівняння також дозволяє визначити відносну щільність бетонного масиву подводного формування.

**гідротехнічний бетон, масоперенос, дифузія, швидкість адсорбції**



YU. V. PUNAGINA

DIFFUSIVE AND CAPILLACEOUS MASS TRANSFER IN THE FORMING UNDERWATER

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan

In the article it was considered the need for the processes research of diffusive and capillaceous mass transfer while formation of underwater concrete massif by saturation of large filler by cement-sand mortar. The received equation of mass transfer of concrete or soluble cylindrical sample takes into account the basic processes of interaction of the modified hydraulic cement concrete system in the underwater environment. This equation also allows to determine the relative density of the concrete massif of underwater formation.  
**hydrotechnic concrete, mass transfer, diffusion, absorption rate**

**Пунагіна Юлія Володимирівна** — асистент кафедри будівель та будівельних матеріалів Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. Наукові інтереси: вдосконалення технології гідротехнічних бетонів.

**Пунагина Юлия Владимировна** — ассистент кафедры зданий и строительных материалов Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна. Научные интересы: совершенствование технологии гидротехнических бетонов.

**Punagina Yulia Volodymyrna** — assistant of "Building materials and buildings" Chair of Dnepropetrovsk National University of way transport named after academician V. Lazaryan. Scientific interests: improvement of hydrotechnical concretes technology.

УДК 666.974

**Н. І. Білошицька**

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

## **ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАСТБЕТОНУ НА МОДИФІКОВАНІЙ ФУРАНОВІЙ ЗВ'ЯЗУЮЧІЙ РЕЧОВИНІ ФАКФ**

У статті представлені результати досліджень корозійної стійкості пластбетону на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ, призначеного для ремонтно-відбудовних робіт. Встановлено, що при випробовуванні модифікованого пластбетону протягом року у воді та в агресивних рідинах характер зниження границі міцності на розтяг при згині і при стиску пластбетону на гранітному щебені і щебені з бою цегли приблизно однакові, однак коефіцієнт стійкості пластбетону при стиску на обох видах заповнювача в усі досліджувані терміни вище на 4...6%, ніж при згині. Зміна маси пластбетону обох складів після витримування в агресивних розчинах не перевищує  $\pm 1,5...2\%$  від початкової маси.

**полімер, фурфуролацетонний мономер, пластбетон, фуранові композиції**

Ефективність застосування пластбетону в умовах агресивних впливів середовища підвищується в результаті використання бетону підвищеної корозійної стійкості, а також при виявленні надлишкових резервів корозійної стійкості матеріалів і конструкцій. Недооцінка ступеня агресивності середовища призводить до збільшення витрат на ремонт і відновлення конструкцій, а перебільшення — до зайвих витрат матеріалів і засобів на забезпечення стійкості. Необхідність розширення досліджень і вивчення особливостей поведінки пластбетону в умовах впливу агресивних середовищ обумовлена вимогами зниження витрат у народному господарстві від корозії будівельних конструкцій.

Корозійна стійкість пластбетонів, тобто здатність матеріалу довгостроково зберігати свої властивості і форму в умовах впливу агресивних середовищ, оцінюється за зміною міцності або маси після витримування в агресивних розчинах [1, 2].

З накопиченого досвіду досліджень корозійної стійкості полімерних композицій випливає, що одним з основних переваг пластбетонів у порівнянні з цементними бетонами є їхній високий опір дії різних агресивних середовищ, а пластбетони на термореактивних фуранових смолах належать до найстійкіших бетонів на полімерних зв'язуючих речовинах до дії агресивних середовищ. Агресивні середовища в залежності від характеру взаємодії з полімерами поділяються на дві групи - фізично і хімічно активні [3]. Фізично активні середовища викликають оборотні зміни полімеру, що не супроводжуються руйнуванням хімічних зв'язків (набрякання), а хімічно активні середовища викликають необоротні зміни, що супроводжуються зміною хімічної структури полімеру.

На корозійну стійкість пластбетону істотний вплив чинять наповнювачі і їхня дисперсність, тому до наповнювачів також висуваються вимоги з хімічної стійкості в конкретних агресивних середовищах. Крім того, основною умовою одержання пластбетонів з високою хімічною стійкістю є забезпечення щільної структури органо-мінерального конгломерату з оптимальним кількісним вмістом тонкодисперсного наповнювача.

Метою дослідження є дослідження корозійної стійкості пластбетону на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ, призначеного для ремонтно-відбудовних робіт на спорудах спеціального призначення.

Для досліджень стійкості пластбетонів на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині використані агресивні середовища, які найбільш часто зустрічаються у виробничих умовах, де виникає необхідність проведення ремонтно-відбудовних робіт: вода, 5- і 20-процентні розчини соляної кислоти.

Кількісним критерієм оцінки корозійної стійкості пластбетону на модифікованій зв'язуючій речовині ФАКФ щодо дії агресивних середовищ є коефіцієнт стійкості, тобто відношення величини границі міцності зразків на розтяг при згині і міцності при стиску після витримання зразків в агресивному середовищі до величини цього показника до витримання.

Прийняті для дослідження зразки пластбетону розмірами 40x40x160 мм занурювали в агресивні середовища (по три зразка на кожен термін досліду) для визначення зміни міцнісних характеристик і маси. Визначення заданих характеристик виконували відразу після витягування зразків з агресивного середовища й осушення їхньої поверхні фільтрувальним папером. Результати дослідів пластбетону представлені в табл. 1 (склад пластбетону: модифікована фуранова зв'язуюча речовина ФАКФ – 12%, бензолсульфокислота – 3%, (мікро наповнювач + цемент) – 15%, пісок – 29%, щебінь з бою цегли – 41%, границя міцності при стиску контрольних зразків – 64,1 МПа, на розтяг при згині – 13,2 МПа) і табл. 2 (склад пластбетону: модифікована фуранова зв'язуюча речовина ФАКФ – 12%, бензолсульфокислота – 2%, (мікронаповнювач+цемент) – 12%, пісок – 32%, щебінь гранітний – 42%, границя міцності при стиску контрольних зразків – 87,4 МПа, на розтяг при згині – 21,4 МПа).

При цьому можна встановити істотну залежність зміни величин міцності і маси зразків від концентрації кислот.

Так, найбільші величини зниження границі міцності на розтяг при згині і при стиску спостерігається в слабких розчинах кислот і у воді. Необхідно також відзначити, що в розчинах кислот

**Таблиця 1** – Коефіцієнти стійкості зразків пластбетону на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ і подрібненій цеглі

Агресивне середовище	Тривалість випробовування, міс.	Зміна маси, %	Міцність, МПа		Коефіцієнт стійкості	
			при згині	при стиску	при згині	при стиску
5% розчин соляної кислоти	1	+0,32	12,80	62,82	0,97	0,99
	3	+0,45	12,27	61,53	0,93	0,96
	6	+0,58	12,01	60,89	0,91	0,95
	9	+0,64	11,88	60,25	0,90	0,94
	12	+0,87	11,61	58,33	0,88	0,91
20% розчин соляної кислоти	1	+0,30	12,93	63,46	0,98	0,99
	3	-0,15	12,67	62,17	0,96	0,97
	6	-0,47	12,27	61,53	0,93	0,96
	9	-0,79	12,14	60,29	0,92	0,95
	12	-1,05	12,01	60,89	0,91	0,95

**Таблиця 2** – Коефіцієнти стійкості зразків пластбетону на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ і гранітному щебені

Агресивне середовище	Тривалість випробовування, міс.	Зміна маси, %	Міцність, МПа		Коефіцієнт стійкості	
			при згині	при стиску	при згині	при стиску
5% розчин соляної кислоти	1	+0,15	20,54	85,65	0,96	0,98
	3	+0,25	20,12	83,90	0,94	0,96
	6	+0,34	19,90	82,15	0,93	0,94
	9	+0,40	19,47	81,28	0,91	0,93
	12	+0,51	19,26	80,41	0,90	0,92
20% розчин соляної кислоти	1	+0,26	21,18	86,52	0,99	0,99
	3	-0,09	20,75	84,78	0,97	0,97
	6	-0,28	20,33	83,90	0,95	0,96
	9	-0,52	20,12	83,03	0,94	0,95
	12	-0,64	20,12	82,15	0,94	0,94

низьких і середніх концентрацій і у воді спостерігається найбільше збільшення маси зразків у межах їхньої корозійної стійкості у порівнянні з концентрованими розчинами, що погоджується з дослідженнями [4].

При випробовуванні пластбетону на гранітному щебені протягом року у воді, а також у 5- і 20-процентних розчинах соляної кислоти границя міцності на розтяг при згині знижується на 3...21%, при стиску — на 7...9%. Слід зазначити, що максимальне зниження міцності зразків відбувається в перші шість місяців витримання в агресивних середовищах. Характер зниження границі міцності на розтяг при згині і при стиску пластбетону на гранітному щебені і щебені з бою цегли однаковий, однак коефіцієнт стійкості пластбетону при стиску на обох видах заповнювача в усі досліджувані терміни вище на 4...6%, ніж при згині. Зміна маси пластбетонних зразків обох складів після витримання в агресивних розчинах не перевищують  $\pm 1,5...2\%$  від початкової маси.

Згідно з П. О. Ребіндером, поверхнево-активні середовища знижують поверхневі напруження деяких видів матеріалів, не викликаючи незворотних змін структури. Місцем вибіркової адсорбції молекул поверхнево-активного середовища служать мікротріщини в пластбетоні, у яких молекули проникають шляхом об'ємної або поверхневої дифузії внаслідок надлишку поверхневої енергії. У поверхнево-активному середовищі навантажених тіл полегшується виникнення і розвиток нових поверхонь. У мікромасштабі взаємодія навантажень адсорбційно-активного середовища сприяє розриву міжмолекулярних зв'язків у твердому тілі, що призводить до значного зниження міцності пластбетону в початковий період випробовувань, а надалі за певних умов і до руйнування.

Набрякання пластбетону під дією агресивних середовищ відбувається в тому випадку, коли енергія зв'язку молекул, що сорбуються поверхнею сорбенту, більше енергії зв'язку часток сорбенту. При наявності в пластбетоні мікротріщин дія адсорбційних (мономолекулярних) шарів зводиться до їхньої міграції по поверхнях в устях мікротріщин до перешкоди, обумовленої власне розмірами адсорбуючих молекул і, відповідно, критичною товщиною зазору в мікротріщині. У критичному зазорі природна межа адсорбційного шару утворює лінійний бар'єр, на кожен одиницю довжини якого діє двовірний тиск убік його подальшого просування всередину мікротріщини, сприяючи, таким чином, розвитку мікротріщини, а, отже, набряканню.

Н. А. Мощанський [5], поєднуючи уявлення П. О. Ребіндера [6] і Б. В. Дерягіна [7], вважає, що причиною набрякання гідрофільних мінеральних часток при контакті з рідким середовищем є розклинююча дія моно- і полімолекулярних плівок. Розклинюючий тиск створюється наявністю однойменних зарядів рухливих дифузійних шарів прилеглих часток, при цьому область сил відштовхування складає приблизно  $0,2...0,4 \cdot 10^{-10}$  м.

Г. Д. Дібров [8], крім дії моно- і полімолекулярних шарів, надавав великого значення зафіксованим внутрішнім напруженням у наступному процесі висихання.

Характерна залежність міцнісних показників і величини набрякання матеріалів від концентрації розчинів кислот пов'язана зі зміною вмісту в них поверхнево-активних речовин, якою є вода. Зі збільшенням концентрації кислот зменшується кількість води в розчині, що призводить до зниження ефекту адсорбційного зниження міцності і величини набрякання. У даному випадку процес зниження міцності зумовлений, головним чином, швидкістю хімічного впливу кислоти на матеріал. Процес хімічної взаємодії перебігає повільніше, ніж процес адсорбційного зниження міцності, що призводить до меншого падіння величини міцнісних показників і зниження набрякання.

**Висновки.** Встановлено, що при випробовуванні модифікованого пластбетону протягом року у воді та в агресивних рідинах характер зниження границі міцності на розтяг при згині і при стиску пластбетону на гранітному щебені і щебені з бою цегли приблизно однакові, однак коефіцієнт стійкості пластбетону при стиску на обох видах заповнювача в усі досліджувані терміни вище на 4...6%, ніж при згині. Зміна маси пластбетону обох складів після витримання в агресивних розчинах не перевищує  $\pm 1,5...2\%$  від початкової маси.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Федеев П.М. О роли фурфурола в отверждении фурфурилиденацетонового мономера [Текст] / П.М. Федеев, Г.М. Шибанов, М.И. Шемерякина // Пластические массы. — 1994. — №7. — С. 16-18.
2. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред [Текст] / Ю.С. Зуев. — М.: Химия, 1992. — 150 с.
3. Гусев Б.В. Основы математической теории процессов коррозии бетонов [Текст] / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. — М.: Научный мир, 2006. — 40 с.

4. Штарк И. Долговечность бетона [Текст] [пер. с нем. А. Тулаганова под ред. П.В. Кривенко] / И. Штарк, Б. Вихт. — Киев: Оранта, 2004. — 301 с.
5. Мощанский Н.А. Плотность и стойкость бетона [Текст] / Н.А. Мощанский. — М.: Стройиздат, 1971. — 324 с.
6. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика [Текст] / П.А.Ребиндер. — М.: Знание, 1958. — 256 с.
7. Дерягин Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] / Б.В. Дерягин, П.А. Кротова, В.Н. Смылга. — М.: Наука, 1975. — 280 с.
8. Дибров Г.Д. Взаимосвязь морозостойкости бетона с комплексными добавками и его структуры / Г.Д. Дибров, В.Г.Мосиенко, В.И. Фоменко //Совершенствование базы строительства. — 1976. — № 11. — С. 12-13.

Н. И. БЕЛОШИЦКАЯ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИЙНОЙ СТОЙКОСТИ ПЛАСТБЕТОНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФУРАНОВОМ СВЯЗУЮЩЕМ ФАКФ

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

В статье представлены результаты исследований коррозионной стойкости пластбетона на модифицированном фурановом связующем ФАКФ, предназначенного для ремонтно-восстановительных работ. Установлено, что при испытании модифицированного пластбетона на протяжении года в воде и в агрессивных жидкостях характер снижения предела прочности на растяжение при сгибе и при сжатии пластбетона на гранитном щебне и щебне с боя кирпича приблизительно одинаковые, однако коэффициент стойкости пластбетона при сжатии на обоих видах заполнителя во все исследуемые сроки выше на 4...6%, чем при сгибе. Изменение массы пластбетона обоих составов после выдерживания в агрессивных растворах не превышает  $\pm 1,5...2\%$  от начальной массы.

**полимер, фурфуролацетоновый мономер, пластбетон, фурановые композиции**

N. I.BELOSHITSKA

#### CORROSION RESISTANCE RESEARCH OF PLASTIC CONCRETE ON MODIFIED FURAN ASTRINGENTS FAKF

East-Ukrainian National University named after V. Dal'

There are presented results the corrosion resistance plastic concrete research on the modified furan astringent FAKF, intended for repair-reconstruction works of nas seb that when testing of modified plastic concrete for a year in water and corrosive liquids, reduction of limit tensile strength and on the expansion while plastic concrete bending and compression on a granite rubble and brick rubble are approximately similar, however, the coefficient of plastic concrete resistance while compression on both types of filler above the 4...6% than while bending. Plastic concrete changing in the both compositions after testing aggressive solutions does not exceed  $\pm 1,5...2\%$  from the initial mass.

**polymer, modified astringent, plastic concrete**

**Білошицька Наталія Іванівна** — кандидат технічних наук, старший викладач кафедри будівництва Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Наукові інтереси: удосконалення технології бетону, що призначений для експлуатації в умовах впливу різних агресивних середовищ.

**Белошицкая Наталья Ивановна** — кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры строительства Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. Научные интересы: усовершенствование технологии бетона, предназначенного для эксплуатации в условиях воздействия различных агрессивных сред.

**Beloshitska Natalya Ivanivna** — candidate of engineering sciences, senior lecturer of "Building" Chair of East-Ukrainian National University named after V. Dal'. Scientific interests: improvement of concrete technology; intended for using in conditions of influence of different aggressive medium.

УДК 666.672.69.025

**М. В. ДРАПАЛЮК**

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

## **МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТНОГО СРОСТКА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ БЕТОНА**

Приведено теоретическое обоснование определения возможности описания механизма разрушения и оценки прочности кристаллизационного сrostка применительно к структуре модифицированной цементной матрицы бетона. Показано, что повышение общей прочности кристаллогидратного сrostка и длительности этапа его предразрушения в процессе многократного ударного нагружения возможно двумя путями: обеспечением формирования на этапе твердения структуры с развитыми прочными контактами и повышенной дисперсностью кристаллов, что технологически осуществимо путем модифицирования цементной системы; снижением самой величины внутреннего давления и соответственно — внутренних напряжений в структуре материала. Этому может способствовать введение в структуру цементной матрицы и бетона маложестких компонентов демпфирующего действия.

**тяжелые бетоны, прочность, усадочные напряжения, демпфирующие компоненты**

Как известно, процесс твердения бетона связан с развитием внутренних напряжений и деструктивными явлениями, обусловленными усадкой цементной матрицы и высокой жесткостью плотных заполнителей бетона, а также реликтов клинкерных минералов [1, 2].

Цементный гель представляет собой совокупность разнообразных по минералогии, конфигурации и размерам кристаллогидратов, сросшихся между собой в местах контактов, т.е. является конгломератом отдельных, весьма различных по прочности кристаллов, и это обстоятельство является первым фактором, обуславливающим структурно-механическую неоднородность геля.

Попытки оценить прочность хрупких дисперсных структур, состоящих из неравнопрочных элементов, обычно сводились к одной из двух схем: прочность определялась как произведение числа элементов в единице площади на среднюю прочность элемента, либо как сумма прочностей всех элементов. Обе эти схемы не отражают специфики механизма разрушения неоднородной структуры. Вторая схема, в частности, предполагает одновременность исчерпания прочности всех элементов структуры на стадии разрушения и соответствует, по существу, потенциальным, а не реальным возможностям структуры [3].

Цель исследований заключается в определении возможности описания механизма разрушения и оценки прочности кристаллизационного сrostка применительно к структуре модифицированной цементной матрицы бетона.

На основании результатов проведенных исследований предложен оригинальный подход к описанию механизма разрушения и оценке прочности механически неоднородных дисперсных структур, учитывающий важную особенность работы структур рассматриваемого типа — постепенность характера разрушения. Разрушению в ряде случаев предшествует длительный этап предразрушения, характеризующийся последовательным выходом из строя малопрочных элементов с перераспределением доли нагрузки от разрушившихся на сохранившиеся более прочные элементы.

Создать модель кристаллизационного сrostка, учитывающую одновременно все перечисленные выше факторы, обуславливающие его структурно-механическую неоднородность, не представляется возможным. С нашей точки зрения, такая модель должна учитывать главные факторы, влияющие на прочность сrostка: разброс кристаллов по размерам, обуславливающий значительный разброс прочностей; различие площадей кристаллизационного контакта и сечения кристалла, приводящее к

перегрузке структурного элемента по контакту; непостоянство соотношения площадей контактов и соответствующих им кристаллов в пределах сростка; пространственную разнонаправленность кристаллов в сростке.

Для возможности математического описания введем допущение о постоянстве модуля упругости для всех кристаллов, образующих сросток. Это допущение достаточно оправдано даже для разнообразных по химической природе кристаллизационных фаз цементного геля. По многочисленным экспериментальным данным модуль упругости кристаллов гидросиликатов и гидроалюминатов кальция колеблется в сравнительно нешироких пределах, составляя обычно около  $4 \cdot 10^4$  МПа.

Будем считать также, что в силу малого объема (малых размеров) контакта и кристаллохимической чистоты контактной фазы ее прочность близка к теоретической прочности  $R_T$ .

Учет влияния на прочность такого важного фактора, как разноразмерность кристаллов в сростке, возможен на основе некоторой функции, связывающей прочность кристаллов и их характерный размер — диаметр  $d$ . В. В. Бабковым на основе обобщения экспериментальных данных по форме и характерным размерам различных по минералогии кристаллогидратов цементного геля предложен следующий вид функции [4]:

$$R = R_T \left( \frac{d_*}{d} \right)^i, \quad (1)$$

где  $d_* = 0,1 \dots 1$  мкм — диаметр "бездефектного" кристалла, имеющего прочность порядка теоретической  $R_T \approx 0,1E$ ;  $i = 1 \dots 2$  — показатель интенсивности снижения прочности с увеличением диаметра  $d$ .

Из зависимости (1) следует, что при  $0 < d < d_*$   $R = R_T$ .

На первом этапе рассмотрим модель кристаллизационного сростка, состоящую из разноразмерных кристаллов, связанных между собой в местах контактов. Разнонаправленность кристаллов в этой модели учитывается простейшим образом: предполагается, что все кристаллы ориентированы с одинаковой вероятностью по направлениям трех осей пространственной системы координат, одна из которых совпадает с направлением действия нагрузки растяжения  $\sigma$ .

В условиях однородного растяжения с учетом допущения о постоянстве модуля упругости кристаллизационной фазы распределение напряжений в системе кристаллов, соосных направлению растягивающей нагрузки, будет равномерным. Это положение справедливо, кроме того, при выполнении еще одного условия — о том, что можно пренебречь абсолютной продольной деформацией контакта по сравнению с деформацией самого кристалла. Это условие выполняется, когда отношение продольных размеров кристалла и контакта значительно больше отношения площадей их поперечных сечений.

Равномерное распределение напряжений в кристаллах при непостоянстве соотношения площадей контакта и сечения кристалла обусловит неравномерность распределения напряжений в контактах.

При однородном напряженном состоянии в кристаллах и неоднородном напряженном состоянии в контактах возможны три схемы разрушения сростка — по кристаллам, по контактам и смешанная схема.

Если структура имеет развитые по площади прочные контакты, то слабым звеном структурных элементов будет кристалл, и разрушение сростка в процессе нагружения будет происходить по телу кристаллов. Механизм разрушения при этом будет выглядеть следующим образом.

Пусть структура сростка определяется некоторой функцией распределения кристаллов по размерам  $\phi(d)$  при изменении размера кристаллов в пределах  $d_o \leq d < d_m$ . В общем случае приложение некоторой внешней нагрузки в виде растягивающих напряжений приведет к разрушению части наиболее крупных и, соответственно, наименее прочных кристаллов площадью  $\frac{1}{3} V_o \int_d^{d_m} \phi(d) dd$  (здесь  $V_o$  — относительное объемное содержание кристаллизационной фазы;  $1/3$  — коэффициент, учитывающий количество кристаллизационной фазы, работающей в одном направлении (с последующим перераспределением нагрузки от разрушившихся на сохранившиеся более прочные элементы)).

Если после приложения этой нагрузки с частичным разрушением структуры напряжение в

кристаллах окажется меньшим или равным прочности самого малопрочного из сохранившихся кристаллов, то состояние структуры стабилизируется. В этом состоянии равновесия напряжения во всех кристаллах сростка будут одинаковыми и равными прочности самого малопрочного элемента, а нагрузка, действующая на единицу площади с учетом (1), будет равна

$$\sigma = \frac{1}{3} V_o R_T \left( \frac{d_*}{d} \right)^i \int_{d_o}^d \phi(d) \delta d. \quad (2)$$

Полученное уравнение (2) соответствует некоторому промежуточному состоянию структуры в процессе нагружения. Последующее возрастание внешней нагрузки со стабилизацией состояния возможно лишь до определенной стадии нагружения. При некоторой нагрузке, являющейся критической, стабилизация состояния становится невозможной, и процесс перерастает в лавинное разрушение с последовательным выходом из строя всех элементов структуры. Этот критический уровень нагрузки и соответствует прочности хрупкой структуры типа кристаллизационного сростка  $R_k$ , величину которой можно получить из уравнения (2) как экстремальное значение  $\sigma$  по  $d$ .

Получение формулы прочности для некоторой конкретной функции будет сводиться к отысканию  $d_{кр}$  из условия  $\partial \sigma / \partial d = 0$  и подстановке этого значения параметра в формулу (2):

$$R_k = \sigma(d_{кр}). \quad (3)$$

Описанный механизм разрушения с предварительным разрушением части элементов структуры будет соответствовать функции  $\sigma = f(d)$ , имеющей максимум при  $d_{кр}$  в пределах интервала изменения размера кристаллов:

$$d_o \leq d_{кр} \leq d_m. \quad (4)$$

В общем случае возможен второй вариант разрушения сростка, соответствующий кривой  $\sigma = f(d)$ , не имеющей максимума в пределах  $d_o \dots d_m$ . Прочность структуры в данном случае оказывается исчерпанной по достижении прочности самого слабого элемента (с размером  $d_m$ ). Механизм разрушения такой структуры соответствует известной гипотезе "слабого звена" [5], а ее прочность описывается формулой

$$R_k = \frac{1}{3} V_o R_T \left( \frac{d_*}{d} \right)^i. \quad (5)$$

Расчеты выполнены для трех линейных функций распределения, а также для нормального закона распределения. Оценка прочности геля активированной цементной системы на основании полученных формул, с учетом реальных размеров и физико-механических характеристик иглообразных, нитевидных, пластинчатых и других кристаллов гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, гидросульфатоалюмината кальция показала, что ее численные значения при растяжении составляют от 40 до 300 МПа. Большие прочности соответствуют функциям распределения с относительно большим содержанием тонкодисперсной фазы и наоборот.

Анализ полученных формул показывает, что одним из основных путей повышения прочности кристаллогидратных структур с развитыми прочными контактами является увеличение дисперсности кристаллов. При этом для достижения эффекта достаточно реорганизовать группу крупных кристаллов, сохранив неизменной дисперсность более мелких.

В случае малых по площади слабых контактов разрушение сростка может происходить по контактам.

Последовательность разрушения сростка как отдельной микроячейки активированной цементной матрицы бетона при действии динамических нагрузок представляется следующей:

- в первом цикле нагружения происходит разрушение наиболее малопрочных элементов кристаллизационного сростка, а нагрузка, которую несли разрушившиеся элементы, перераспределяется на наиболее прочные сохранившиеся;

- при последующих циклах нагружения происходит постепенный выход из строя более прочных элементов из числа сохранившихся в каждом предшествующем цикле. Причем, частичные разрушения микроячеек будут иметь место в каждом цикле нагружения, поскольку на более прочные



сохранившиеся элементы будет действовать и большая величина нагрузки;

— полное разрушение микроячейки при некотором критическом числе циклов нагружения, т.е. выход из строя всех, в т.ч. наиболее прочных ее элементов, способных нести нагрузку. Следует отметить, что при этом не происходит окончательного разрушения материала в целом, так как отдельные микроячейки также различаются по прочности.

Интегральное накопление повреждений отдельных микроячеек геля модифицированной цементной системы со стабилизацией разрушения и перераспределением усилий на оставшиеся ячейки имеет место лишь до определенного момента, после которого наступает полное разрушение материала.

**Вывод.** Повышение общей прочности кристаллогидратного зростка и длительности этапа его предразрушения в процессе многократного ударного нагружения возможно двумя путями: обеспечением формирования на этапе твердения структуры с развитыми прочными контактами и повышенной дисперсностью кристаллов, что технологически осуществимо путем модифицирования цементной системы; снижением самой величины внутреннего давления и соответственно - внутренних напряжений в структуре материала. Этому может способствовать введение в структуру цементной матрицы и бетона маложестких компонентов демпфирующего действия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomosawa F. Development of a kinetic model for hydration of cement //Proc. of the X International Congress on the Chemistry of Cement. — Goteborg. — 1997. — Vol. 2. — P. 43-50.
2. Матвиенко В.А. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин — Макеевка: ОМС ДГАСА, 1998. — 154 с.
3. Пунагин В.Н. Бетон в условиях повышенных температур / Пунагин В.Н., Пшинько А.Н., Руденко Н.Н. — Днепропетровск: Арт-Пресс, 1999. — 292 с.
4. А.с. 11776692 СССР. Датчик для определения напряжений в бетоне при его усадке / Ю.Г. Нуриев, В.В. Бабков, Г.Д. Шепелев. — Оpubл. в Б.И. — 1985. — № 33.
5. Прочность, структурные изменения и деформации бетона / Под ред. А.А. Гвоздева // НИИЖБ Госстроя СССР. — М.: Стройиздат, 1987. — 299 с.

М. В. ДРАПАЛЮК

### МЕХАНІЗМ РУЙНУВАННЯ КРИСТАЛОГІДРАТНОГО ЗРОСТКУ ЦЕМЕНТНОЇ МАТРИЦІ БЕТОНУ

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

Наведено теоретичне обґрунтування визначення можливості опису механізму руйнування й оцінки міцності кристалізаційного зростку стосовно структури модифікованої цементної матриці бетону. Показано, що підвищення загальної міцності кристалізаційного зростку і тривалості етапу його передруйнування в процесі багатократного ударного вантаження можливо двома шляхами: забезпеченням формування на етапі твердіння структури з розвиненими міцними контактами і підвищеною дисперсністю кристалів, що технологічно здійснено шляхом модифікування цементної системи; зниженням самої величини внутрішнього тиску і відповідно — внутрішніх напружень в структурі матеріалу. Цьому може сприяти введення в структуру цементної матриці і бетону маложорстких компонентів демпфуючої дії.

**важкі бетони, міцність, усадкові напруження, демпфуючі компоненти**

M. V. DRAPALUK  
DESTRUCTION MECHANISM OF CRYSTAL HYDRATE CONCRETION OF  
CEMENT MATRIX OF CONCRETE

East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal

It was given the theoretical basis for determining the possibility of description the mechanism of destruction estimation of crystallized concretion applied to the structure of modified cement matrix of concrete. It is shown that enhancing of general durability of crystal hydrated concretion and duration of stage of its pnedestruction in the process of a lot ol multiple shock loading it`s in two ways: by formation providing on the hardening stage of structure with the developed durable contacts and enhancing dispersion of crystals which is technologically realized by modifying of the cement system; by reducing of the value of internal pressure and accordingly internal tension in the structure of material. This can be contributed the intra diction into the of cement matrix and concrete of little rigid components of anti vibration action, **heavy concrete, strength, shrinkage strain, damping components**

**Драпалюк Марина Вікторівна** — асистент кафедри будівництва Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Наукові інтереси: вдосконалення технології бетонів природного тверднення.

**Драпалюк Марина Викторовна** — ассистент кафедры строительства Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. Научные интересы: усовершенствование технологии бетонов естественного твердения.

**Drapaluk Marina Viktorivna** — assistant of "Building" Chair of East-Ukrainian National University named after V. Dal'. Scientific interests: Improvement of technology of concretes of natural repeating over and over again.

УДК 666.972.162

**Н. М. ЗАЙЧЕНКО, Е. В. САХОШКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ И РАННЮЮ ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Исследованы показатели адсорбции добавок суперпластификаторов различного вещественного состава (полиметиленафталинсульфонат, модифицированные поликарбоксилатные эфиры) на мономинералах портландцементного клинкера. Максимальное значение адсорбции всех суперпластификаторов наблюдается на трехкальциевом алюминате. Адсорбция добавки Melflux 1641 F на всех минералах примерно на 85% выше в сравнении с Melflux 2641 F. Подвижность цементной пасты, ее сохранность во времени, а также физико-механические свойства цементного камня зависят от величины адсорбции поликарбоксилатных эфиров минералами цементного клинкера. Большее значение адсорбции суперпластификатора Melflux 1641 F в сравнении с Melflux 2641 F обеспечивает более высокую начальную подвижность цементной пасты. В то же время отмечены более быстрая потеря подвижности смеси, а также меньшие показатели прочности при сжатии цементного камня в ранние сроки твердения.

**адсорбция, суперпластификатор, карбоксилатный эфир, минералы портландцементного клинкера, подвижность цементной пасты**

**Формулировка проблемы.** Современный уровень развития монолитного строительства требует применения высокотехнологичных бетонных смесей, характеризующихся такими показателями качества, как высокая начальная удобоукладываемость и ее сохранность в течение времени, необходимого для доставки бетонной смеси на строительный объект и формирования конструкций, стойкость к расслоению, высокие темпы набора прочности бетона. Таким требованиям отвечает новое поколение так называемых самоуплотняющихся бетонов (Self Compacting Concrete), отличительной особенностью которых является высокая текучесть, обеспечивающая формирование конструкций без применения вибрационного уплотнения, включая тонкостенные и густоармированные элементы. При этом бетонные смеси должны обладать достаточной вязкостью для предотвращения седиментации крупного заполнителя и расслоения смеси.

Одним из ключевых условий получения самоуплотняющихся бетонных смесей является применение эффективных водоредуцирующих добавок (суперпластификаторов) с относительно высоким содержанием дисперсных материалов в виде портландцемента, минеральных добавок, молотых наполнителей и/или очень мелкого песка [1]. При этом эффективность суперпластификаторов проявляется в их способности сохранять реологические свойства бетонных смесей в течение времени, необходимого для формирования изделий, а также в минимизации замедляющего эффекта на процессы схватывания и твердения бетонных смесей и бетонов.

Известно [2], что подвижность и сроки схватывания цементной пасты и бетонной смеси зависят от вида и времени введения органических добавок. Так, суперпластификаторы в виде анионных полиэлектролитов (продукты конденсации нафталин(меламин)сульфокислоты с формальдегидом — СНФ, СМФ) не обеспечивают требуемый уровень текучести бетонных смесей в течение определенного времени. Быстрая потеря подвижности в основном связана с повышением ионной силы раствора цементной суспензии в процессе гидратации, что приводит к рефлюккуляции частиц вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия, а также с низким стерическим отталкиванием молекул полиэлектролитов [2, 3].

Для предотвращения быстрой потери подвижности бетонных смесей с добавками суперпластификаторами осуществляют различные мероприятия, в том числе позднее введение суперпластификатора в бетонную смесь, например, непосредственно на строительной площадке перед укладкой в опалубку, более высокую дозировку суперпластификатора или введение замедлителей схватывания. В то же время эти мероприятия приводят, как правило, к снижению ранней прочности бетона, неожиданному загустеванию бетонной смеси, удорожанию ее стоимости [4].

В этой связи за последние два десятилетия разработаны составы различных суперпластификаторов на основе акриловых и поликарбоксилатных сополимеров, которые обеспечивают электростатическую стабилизацию дисперсных систем, создавая предпосылки для достижения высокой начальной подвижности смесей и сохранности ее во времени. В то же время нестабильность диспергирующей способности поликарбоксилатных суперпластификаторов объясняется их несовместимостью с различными цементами [5].

**Анализ публикаций.** Существует обратная зависимость между количеством адсорбированного СНФ-суперпластификатора и областью значений осадки конуса бетонных смесей, которая с увеличением адсорбированного суперпластификатора снижается, а потери подвижности — повышаются [2, 6]. Быстрая адсорбция молекул полиэлектролита положительно заряженными минералами портландцементного клинкера и продуктами гидратации приводит к тому, что в жидкой фазе бетонной смеси остается недостаточно суперпластификатора для поддержания подвижности на заданном уровне. Добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в состав бетонной смеси способствует повышению подвижности в результате снижения величины адсорбции СНФ-суперпластификатора [6]. В то же время при добавлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в бетонную смесь с поликарбоксилатным суперпластификатором наблюдается снижение подвижности смеси в результате уменьшения величины адсорбции суперпластификатора, так как диспергирующая способность поликарбоксилатного полимера обеспечивается адсорбционными слоями на поверхности частиц и зависит от их толщины [5].

Поликарбоксилатные полимеры очень гибки к модифицированию — изменению строения молекул, прививке других полимеров на основную полимерную цепь, смешиванию с другими суперпластификаторами и химическими веществами. Модифицирование позволяет регулировать различные свойства бетонных смесей, в т.ч. сроки схватывания, подвижность и ее потерю во времени [7]. Применение поликарбоксилатных суперпластификаторов с более высокой адсорбционной способностью является эффективным методом решения проблемы несовместимости в связи с частой флуктуацией концентрации щелочных сульфат-ионов в различных цементах. Полимеры с большим количеством карбоксильных групп менее подвержены влиянию сульфат-ионов, так как с их ростом повышается адсорбция полимера. В этом случае обеспечивается высокая начальная подвижность цементной пасты, однако, с течением времени подвижность падает, так как в объеме цементной пасты не остается свободного (не адсорбированного) суперпластификатора [8].

С другой стороны, разработаны суперпластификаторы, которые обеспечивают как достаточно высокую начальную подвижность бетонных смесей, так и ее поддержание на заданном уровне в течение длительного промежутка времени — SLCA (Slump-Loss Controlling Agent). Благодаря небольшому содержанию карбоксильных групп начальная адсорбция и диспергирующий эффект выражены менее сильно в сравнении с обычными поликарбоксилатами, однако в результате гидролиза в щелочной жидкой фазе цементной пасты количество карбоксильных групп увеличивается, что обеспечивает рост адсорбции полимера и стерическую стабилизацию цементной пасты [9].

**Целью работы** является исследование влияния величины адсорбции минералами портландцементного клинкера поликарбоксилатных суперпластификаторов различного строения на показатели подвижности цементных паст и ранней прочности цементного камня.

#### **Основной материал**

*Характеристика исходных материалов.* При проведении экспериментальных исследований использованы следующие материалы:

- мономинералы портландцементного клинкера (Подольский экспериментальный завод НИИцемента). Химический состав минералов приведен в табл. 1;
- портландцемент (ПЦ) Балакеевского комбината СЕМ I-42,5 N (активность 525 кгс/см<sup>2</sup>);
- суперпластификаторы: модифицированные поликарбоксилатные эфиры — Melflux 1641 F и Melflux 2641 F; разжижитель С-3 (ТУ 2481-001-51831493-00).

Согласно техническому описанию, представленному корпорацией BASF Construction Polymers [10], суперпластификаторы на основе модифицированных поликарбоксилатных эфиров Melflux 1641 F и Melflux 2641 F являются добавками с высоким водоредуцирующим эффектом (High Range Water

Таблица 1 - Химический состав минералов портландцементного клинкера, %

Минерал	Содержание оксидов, %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaO своб.	п.п.п.
C <sub>3</sub> S	26,20	0,08	0,02	73,40	0,15	0,14
β-C <sub>2</sub> S	34,00	0,68	следы	64,42	0,21	0,26
C <sub>3</sub> A	0,50	37,10	следы	62,55	0,14	0,24
C <sub>4</sub> AF	0,70	21,17	32,80	45,67	нет	0,18

Reducer). При этом добавка Melflux 2641 F в отличие от Melflux 1641 F практически не оказывает влияния на сроки схватывания цементных паст и обеспечивает высокую раннюю прочность цементного камня (рис. 1).

Количество вещества, адсорбируемого из раствора поверхностью твердого тела, измеряли по разности концентраций растворенного вещества до начала и после проведения адсорбции методом спектрофотометрии (однолучевой спектрофотометр СФ-26; погрешность установки  $\lambda \leq 0,2$  нм, измерения  $D \leq 0,03$ ). Навеску мономинерала высыпали в пробирку с раствором суперпластификатора известной концентрации ( $C = 10^{-5}$  г/мл) и тщательно перемешивали. Время контакта порошка с раствором адсорбата составляло от 10 до 30 минут, при этом содержимое пробирок периодически интенсивно взбалтывали. После образования осадка отделившуюся жидкость осторожно декантировали в другую пробирку и подвергали центрифугированию в течение 30 минут при частоте вращения 5000 мин<sup>-1</sup> (центрифуга Heinz Janetzki Maschinenbau).

Показатели подвижности цементных паст (табл. 2) определяли по распылу миниконуса. После определения подвижности изготавливали образцы-кубы с размером ребра 0,02 м, которые твердели

*Результаты экспериментов и обсуждение.* Максимальное значение адсорбции (время контакта порошка с раствором адсорбата 10 минут) на всех мономинералах портландцементного клинкера отмечено для суперпластификатора С-3 (рис. 2). При этом адсорбция СП С-3 (полиметиленафталинсульфонат) на положительно заряженных трехкальциевом алюминате и четырехкальциевом алюмоферрите значительно выше, чем на силикатах кальция, имеющих отрицательный заряд поверхности:

$\Gamma(C_3A/C_3S) = 3,3$ ;  $\Gamma(C_3A/b-C_2S) = 5,4$ ;  $\Gamma(C_4AF/C_3S) = 2,3$ ;  
 $\Gamma(C_4AF/b-C_2S) = 3,7$ . Согласно [11] полиэлектролиты способны адсорбироваться как на противоположно заряженных адсорбентах, так и на адсорбентах, несущих одинаковый с полимером заряд. Од-

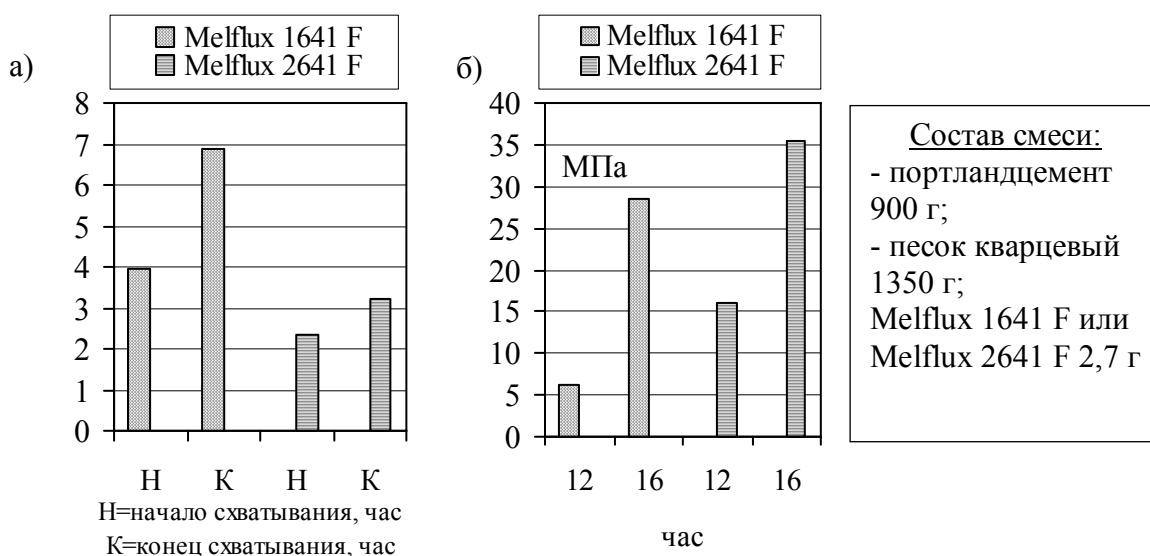


Рисунок 1 — Сроки схватывания растворной смеси (а) и прочность при сжатии раствора (б) с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора Melflux [10].

Таблица 2 – Состав цементных паст

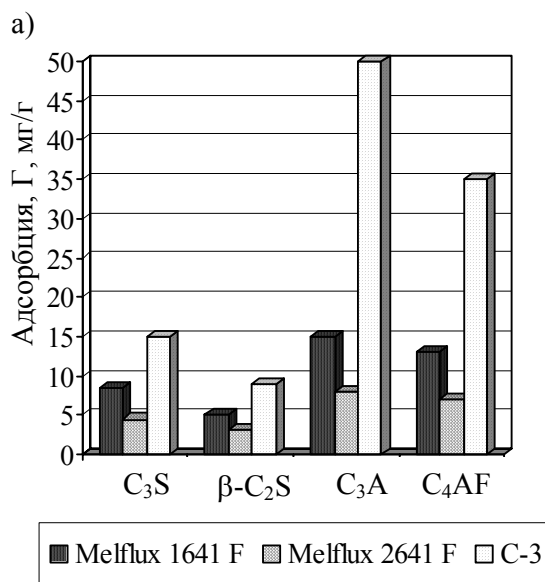
Состав №	ПЦ, %	Melflux 1641 F	Melflux 2641 F	В/Ц
1	100	0,5% $m_{ц}$	–	0,216
2		–	0,5% $m_{ц}$	

нако адсорбции анионоактивных полиэлектролитов на отрицательно заряженной частице препятствует отрицательный электрический потенциал.

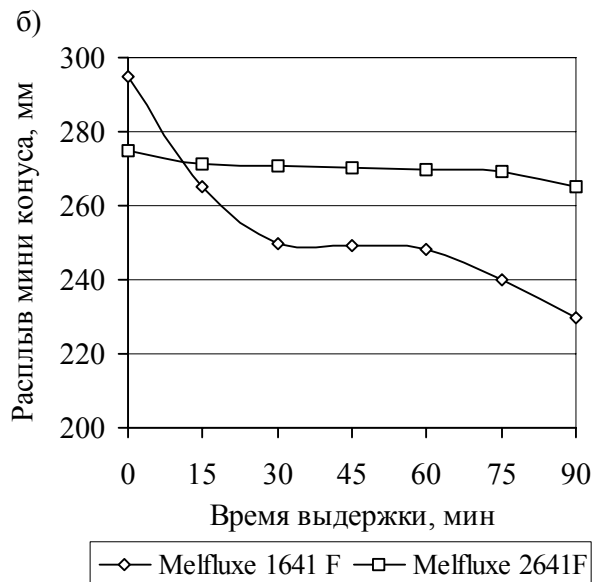
Отличия в адсорбции поликарбоксилатных эфиров на различных мономинералах не столь существенны. Это может быть связано с более слабым специфическим кулоновским взаимодействием с активными центрами поверхности в связи с меньшей удельной плотностью зарядов на основной полимерной цепи  $((430-1340) \cdot 10^{-6}$  Экв./г.) в сравнении с полиметиленафталинсульфонатом  $((3780-4110) \cdot 10^{-6}$  Экв./г) [12]. При этом следует отметить, что адсорбция Melflux 1641 F на всех мономинералах примерно на 85% выше в сравнении с Melflux 2641 F. С этим, вероятно, связана и более высокая начальная подвижность портландцементной пасты с добавкой СП Melflux 1641 F (рис. 3), так как стерический механизм стабилизации цементной пасты предполагает обязательную адсорбцию полимера на частицах цемента и продуктах его гидратации [5, 8].

После выдержки цементных паст в течение 90 минут (при соблюдении условий, исключающих испарение воды) показатели подвижности относительно исходных снизились на 22% и 5% соответственно для составов цементных паст с добавкой Melflux 1641 F и Melflux 2641 F. Максимальная скорость потери подвижности цементной пасты с добавкой Melflux 1641 F наблюдается в течение первых 30 минут. К этому времени адсорбция добавок на мономинералах клинкера практически стабилизируется (рис. 4). При этом величина адсорбции добавки Melflux 1641 F в сравнении с Melflux 2641 F выше на 61% и 33% соответственно на минералах  $C_3A$  и  $C_3S$ .

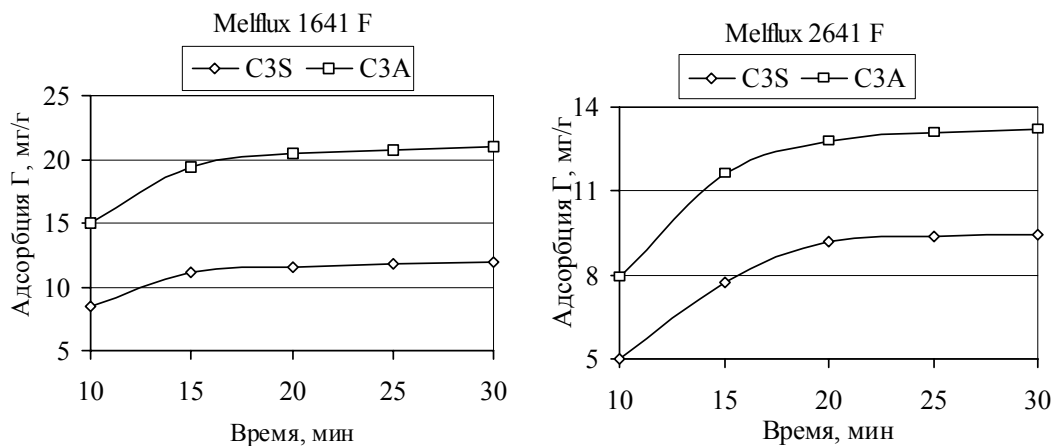
Установлено также, что цементный камень состава 2 (с добавкой Melflux 2641 F) характеризуется более высокими физико-механическими показателями. Предел прочности при сжатии цементного камня выше в сравнении с составом 1 (с добавкой Melflux 1641 F) как в ранние (на 22%), так и в поздние сроки твердения (5,3 %), что согласуется с техническими характеристиками, приведенными в [10].



**Рисунок 2** - Адсорбция добавок суперпластификаторов на минералах портландцементного клинкера.



**Рисунок 3** - Зависимость подвижности цементных паст от времени выдержки.



**Рисунок 4** — Кинетика адсорбции суперпластификаторов Melflux 1641 F и Melflux 2641 F мономинералами портландцементного клинкера.

**Таблица 3** — Физико-механические свойства цементных паст

Состав №	Водопоглощение, %	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток			
			1	7	28	56
1	7,6	2230	29,5	49,7	83,0	102,3
2	6,8	2250	36,4	55,4	90,0	107,7

**Выводы.** Подвижность цементной пасты, ее сохранность во времени, а также физико-механические свойства цементного камня зависят от величины адсорбции поликарбоксилатных эфиров минералами цементного клинкера. Большее значение адсорбции суперпластификатора Melflux 1641 F обеспечивает более высокую начальную подвижность цементной пасты. В то же время отмечены более быстрая потеря подвижности смеси, а также меньшие показатели прочности в ранние сроки твердения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collepardi M. Innovative Concretes for Civil Engineering Structures: SCC, HPC and RPC / M. Collepardi // Workshop on New Technologies and Materials in Civil Engineering, 2003: Proc. — Milan, 2003. — P. 1-8.
2. Uchikawa H. Influence of kind and added timing of organic admixtures on the composition, structure and property of fresh cement pastes / H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara // Cem. Concr. Res. — 1995. — Vol. 25, No 2. — P. 353-364.
3. Kong H.J. Effects of a strong polyelectrolyte on the rheological properties of concentrated cementitious suspensions / H.J. Kong, S.G. Bike, V.C. Li // Cem. Concr. Res. — 2006. — Vol. 36, No 5. — P. 851-857.
4. Collepardi M. Recent Developments in Superplasticizers / M. Collepardi, M. Valente // the 8-th International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2006: Proc. — Sorrento, 2006. — P. 1-14.
5. Yamada K. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase / K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara // Cem. Concr. Res. — 2001. — Vol. 31, No 3. — P. 375-383.
6. The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste / B. Kim, S. Jiang, C. Jolicœur, P.-C. Aïtcin // Cem. Concr. Res. — 2000. — Vol. 30, No 6. — P. 887-893.
7. Ohta A. Fluidizing Mechanism and Applications of Polycarboxylate-Based Superplasticizers / A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka // the Fifth CANMET/ACI International Conf., SP-173, 1997: Proc. — Rome, 1997. — P. 359-378.
8. Hanehara S. Rheology and early age properties of cement systems / S. Hanehara, K. Yamada // Cem. Concr. Res. — 2008. — Vol. 38, No 1. — P. 175-195.
9. Development of Slump-Loss Controlling Agent with Minimal Setting Retardation / Hamada D., Sato H., Yamamuro H., Izumi T., Mizunuma T. // VII CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-217, 2003: Proc. — Berlin, 2003. — P. 127-142.

10. INTRODUCING MELFLUX®2641F / BASF Construction Polymers. — Technology news 39, JULY 2003 // <http://www.basf-cop.com>.
11. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 488 с.
12. Plank J. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // J. Plank, C. Hirsch // Cem. Concr. Res. — 2007. — Vol. 37, No 4. — P. 537-542.

М. М. ЗАЙЧЕНКО, О. В. САХОШКО

ВПЛИВ АДСОРБЦІЇ ПОЛІКАРБОКСИЛАТНИХ СУПЕРПЛАСТИФІКАТОРІВ  
НА РУХЛИВІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ ПАСТ ТА РАННЮ МІЦНІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО  
КАМЕНЯ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено показники адсорбції добавок суперпластифікаторів різного речовинного складу (поліметиленафталінсульфонат, модифіковані полікарбоксилатні ефіри) на мономінералах портландцементного клінкера. Максимальне значення адсорбції всіх суперпластифікаторів спостерігається на трикальцієвому алюмініаті. Адсорбція добавки Melflux 1641 F на всіх мінералах приблизно на 85% вище у порівнянні з Melflux 2641 F. Рухливість цементної паст, її сталість у часі, а також фізико-механічні властивості цементного каменя залежать від величини адсорбції полікарбоксилатних ефірів мінералами цементного клінкера. Більше значення адсорбції суперпластифікатора Melflux 1641 F у порівнянні з Melflux 2641 F забезпечує більш високу вихідну рухливість цементної паст. В той же час відмічено більш швидку втрату рухливості суміші, а також менші показники міцності при стиску цементного каменя в ранні терміни тверднення.

**адсорбція, суперпластифікатор, карбоксилатний ефір, мінерали портландцементного клінкера, рухливість цементної паст**

М. М. ZAICHENKO, O. V. SAKHOSKO

THE ADSORPTION INFLUENCE OF POLYCARBOXYLIC SUPERPLASTICIZERS  
ON MOBILITY AND EARLY DURABILITY OF CEMENT PASTES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The adsorption indexes of superplasticizers additives of different chemical composition (polymethylenaphthalenesulphonate, modified polycarboxylic ethers) on the monominerals of Portland cement clinker have been investigated. The maximal value of adsorption of all superplasticizers is observed on three-calcium aluminate. Adsorption of Melflux 1641 F on additive all the minerals approximately 85% higher comparison in with Melflux 2641 F. The mobility of cement paste, its safety in time as well as physical and mechanical properties of cement stone depend on the adsorption of value polycarboxylic ethers with minerals of cement clinker. The greater value of adsorption of Melflux 1641 F superplasticizer in the comparison with Melflux 2641 F provides the higher initial mobility of cement paste. At the same time more rapid loss mixtures of mobility and also smaller indexes of durability while compressive strength of cement stone at the early terms of hardening have been.

**adsorption, superplasticizer, carboxylic ether, minerals of Portland cement clinker, mobility of cement paste**

**Зайченко Микола Михайлович** — доктор технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: високоміцні і особливо високоміцні бетони на основі фізико-хімічно модифікованих дисперсних компонентів бетону.

**Сахошко Олена Володимирівна** — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: бетони, що самоуплотнюються.

**Зайченко Николай Михайлович** — доктор технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные и особо высокопрочные бетоны на основе физико-химически модифицированных дисперсных компонентов бетона.

**Сахошко Елена Владимировна** — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: самоуплотняющиеся бетоны.



**Zaichenko Mykola Mykhaylovych** — doctor of engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-strength and high-performance concretes on the base of physic and chemical modified dispersive concrete compounds.

**Sakhoshko Olena Volodymyrivna** — assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: self-compacting concretes.

УДК 666.974.2

**А. Н. ЕФРЕМОВ, Е. Т. ШИРИНОВА, Т. П. КИЦЕНКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Исследовано влияние первого и повторного нагревов на теплопроводность алюмосиликатных, диоксидных и магнезиальных бетонов на основе жидкого стекла в интервале температур 200-1300°С. Установлено, что теплопроводность бетона на шамотных заполнителях в процессе первого нагрева изменяется незначительно, в пределах 0,90-0,83 Вт/(м·°С). Замена шамотных заполнителей муллитокорундовыми приводит к существенному увеличению теплопроводности и ее значительному понижению в процессе первого нагрева. Для бетона на диоксидкварцитовых заполнителях при первом нагреве характерно заметное снижение теплопроводности при подъеме температуры до 300-400°С и увеличение теплопроводности при последующем прогреве до 1300°С. Первый прогрев бетонов на периклазовых заполнителях до температуры 600-1000°С вызывает снижение теплопроводности с 1,27-1,65 до 0,95-1,03 Вт/(м·°С). Дальнейший подъем температуры практически не влияет на теплопроводность периклазовых бетонов. Спекание и уплотнение вяжущей матрицы при предварительном обжиге при 1400°С вызывает существенное повышение теплопроводности всех бетонов при повторном прогреве.

**огнеупорные бетоны, щелочные вяжущие, теплопроводность**

Теплопроводность является одним из важнейших свойств футеровочных материалов как с точки зрения изоляции, так и интенсификации теплопередачи. Основными факторами, влияющими на теплопроводность огнеупоров, являются химико-минералогический состав и средняя плотность [1]. Теплопроводность огнеупорных бетонов определяется также структурой матрицы и заполнителей, завершенностью высокотемпературных процессов во вновь образующейся керамической связке [2].

Исследовались типичные бетоны на основе щелочных вяжущих, затворенные растворами силикатов натрия (жидких стекол) плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup> [3, 4]. Составы бетонов приведены в табл. 1.

Теплопроводность бетонов исследовалась методом неограниченного цилиндрического слоя при стационарном тепловом потоке [1, 5].

Результаты исследований, которые приведены на рис. 1, показывают, что теплопроводность бетонов повышается по мере увеличения степени их обжига. Так, при втором нагреве после обжига при 1400°С теплопроводность алюмосиликатных бетонов оказалась: в температурных интервалах 200-600 и 600-1300°С соответственно на 12-20 и 12-15% выше, чем при первом прогреве.

С увеличением плотности и содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алюмосиликатные бетоны становятся более теплопроводными. Так, при средней температуре 200°С коэффициент теплопроводности муллитокорундового бетона равен 2,62, Вт/(м·°С), что в 2,47 раза выше, чем у шамотного бетона. С повышением температуры эта разница сокращается, и при температуре 1300°С теплопроводность составляет 1,62 Вт/(м·°С). При нагреве до 600°С величина коэффициента теплопроводности плавно понижается, а дальнейший подъем температуры приводит к его стабилизации. Стабилизация и сокращение разницы в теплопроводности бетонов выше 600°С при первом и втором нагревах связаны, вероятно, с усилением фактора излучения.

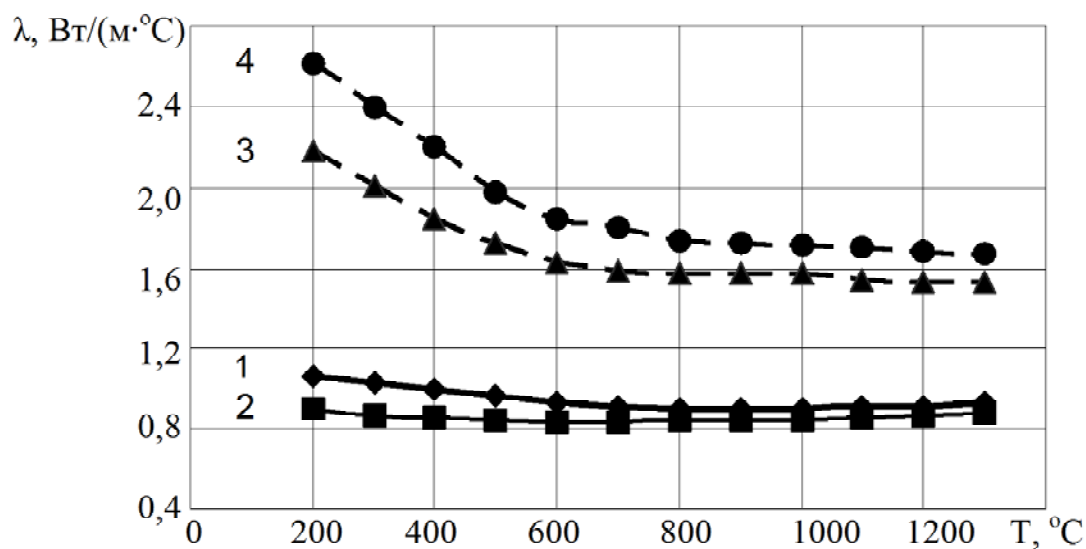
Зависимости теплопроводности кремнеземистых бетонов всех составов от температуры практически одинаковы, поэтому здесь анализируется изменение теплопроводности только бетона состава 3 по табл. 1 (рис. 2). При первом его нагреве в температурном интервале 500-600°С происходит значительное понижение теплопроводности. Величина коэффициента теплопроводности уменьшается от 1,15 до 0,93 Вт/(м·°С).

© А. Н. Ефремов, Е. Т. Ширина, Т. П. Киценко, 2010

Таблица 1 — Составы бетонных смесей

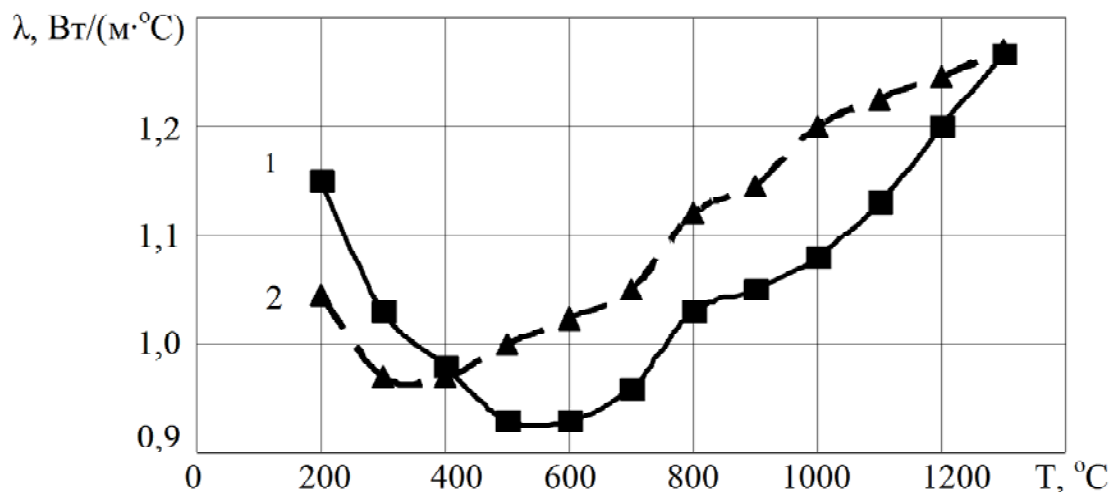
№№ пп	Расход материалов, кг/м <sup>3</sup>								
	дисперсные								
	шамот но- каолин овая пыль	метака олин	шамот ШКН-2	муллит о- корунд	корунд	доменн ый граншл ак	кварци т	микро- кремне зсм	перикл аз
1	133	-	152	249	-	-	-	-	-
2	-	72	-	-	730	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	50	350	100	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	680
5	-	-	-	-	103	-	-	-	582

фр. 0,16-5 мм				фр. 5-20 мм				растворы	
шамот ШКН- 2	муллит о- корунд	кварци т	перикл аз	шамот ШКН- 2	муллит о- корунд	динас	перикл аз	Na <sub>2</sub> O·1, 5SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O·2, 0SiO <sub>2</sub>
730	-	-	-	730	-	-	-	285	-
-	990	-	-	-	990	-	-	253	-
-	-	650	-	-	-	700	-	-	280
-	-	-	980	-	-	-	980	-	290
-	-	-	988	-	-	-	988	-	284



**Рисунок 1** — Зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) аломосиликатных бетонов от температуры ( $T$ ) нагрева: 1 — первый нагрев шамотного бетона состава 1 по табл. 1; 2 — то же, второй нагрев после обжига при 1400°С в течение 4 часов; 3 — первый нагрев муллитокорундового бетона состава 2 по табл. 1; 4 — то же, второй нагрев после обжига при 1400°С в течение 4 часов.

При втором нагреве минимум теплопроводности смещается в область температур 300-400°С. Основными факторами такого понижения теплопроводности является: при первом нагреве — последовательное, значительное расширение крупного динасового заполнителя в температурном

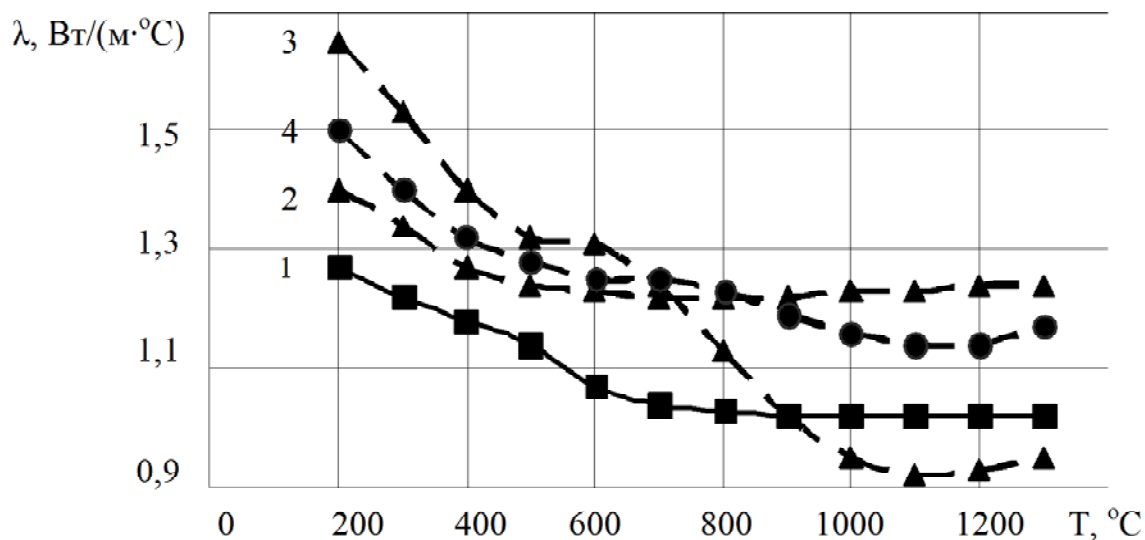


**Рисунок 2** — Зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) кремнеземистого бетона состава 3 по табл. 1 от температуры ( $T$ ) нагрева: 1 — первый нагрев; 2 — второй нагрев после обжига при  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов.

интервале  $20-400^{\circ}\text{C}$ , а затем кварцитового мелкого заполнителя и наполнителя при  $500-600^{\circ}\text{C}$ ; при втором нагреве кварцит перерождается в кристобалит и тридимит и минимум теплопроводности смещается в область температур максимального расширения диоксида.

При последующем повышении температуры линейное температурное расширение кремнеземистых бетонов незначительное, усиливается фактор излучения и теплопроводность бетона как при первом, так и при втором нагревах существенно возрастает. Также как и для алюмосиликатных бетонов, уплотнение структуры бетона в результате предварительного обжига при  $1400^{\circ}\text{C}$  повышает коэффициент теплопроводности в температурном интервале  $500-1200^{\circ}\text{C}$  при втором нагреве по сравнению с первым на  $4,1-11,1\%$ .

Закономерности изменения теплопроводности характерных составов магниезных бетонов аналогичны (рис. 3). Так, при подъеме температуры от  $200$  до  $600^{\circ}\text{C}$  теплопроводность периклазового бетона снижается: при первом нагреве — от  $1,27$  до  $1,07$  Вт/(м· $^{\circ}\text{C}$ ), при втором — от  $1,40$  до  $1,23$  Вт/(м· $^{\circ}\text{C}$ ). Последующее повышение средней температуры стенки образца до  $1300^{\circ}\text{C}$  практически не изменяет теплопроводность бетона.



**Рисунок 3** — Зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) магниезных бетонов от температуры ( $T$ ) нагрева: 1 — первый нагрев бетона состава 4 по табл. 1; 2 — то же, второй нагрев после обжига при  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов; 3 — первый нагрев бетона состава 5 по табл. 1; 4 — то же, второй нагрев после обжига при  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов.

Введение корунда в вяжущее бетона состава 3 приводит к заметному увеличению коэффициента теплопроводности при температурах 200-600°С и его стабилизации при 1000-1300°С. Отличительной особенностью этого бетона является то, что при повторном прогреве в области температур 200-700°С он имеет более низкую теплопроводность, чем при первом нагреве, что связано, вероятно, с разрыхлением керамической связки при взаимодействии корунда с периклазом во время первого разогрева.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пустовалов В.В. Теплопроводность огнеупоров / В.В. Пустовалов. — М.: Металлургия, 1966. — 220 с.
2. Огнеупорные бетоны: Справочник / Р.С. Замятин, А.К. Пургин, Л.Б. Хорошавин и др. — М.: Металлургия, 1982. — 192 с.
3. Кіценко Т.П. Вогнетривкі алюмосилікатні і кремнеземисті бетони на основі модифікованих лужних в'язучих: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Донбаська національна академія будівництва і архітектури. — Макіївка, 2007. — 19 с.
4. Ефремов А.Н. Щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов для огнеупорных бетонов на основе растворимых силикатов и алюминатов натрия / А.Н. Ефремов, Е.Т. Ширинова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. — Макіївка: ДонНАБА, 2007. — Вип. 2007-6(68). — С. 80-87.
5. Бакунов В.С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевия, И.С. Гузман и др. — М.: Стройиздат, 1972. — 352 с.

#### О. М. ЄФРЕМОВ, К. Т. ШІРІНОВА, Т. П. КІЦЕНКО ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив першого й повторного нагрівань на теплопровідність алюмосилікатних, динасових і магнезіальних бетонів на основі рідкого скла в інтервалі температур 200-1300°С. Встановлено, що теплопровідність бетону на шамотних заповнювачах у процесі першого нагрівання змінюється незначно, у межах 0,90-0,83 Вт/(м·°С). Заміна шамотних заповнювачів муліткорундовими приводить до суттєвого збільшення теплопровідності та її значного зниження в процесі першого нагрівання. Для бетону на динасокварцитових заповнювачах при першому нагріванні характерно помітне зниження теплопровідності при підйомі температури до 300-400°С і збільшення теплопровідності при наступному прогріві до 1300°С. Перший прогрів бетонів на периклазових заповнювачах до температури 600-1000°С викликає зниження теплопровідності з 1,27-1,65 до 0,95-1,03 Вт/(м·°С). Подальший підйом температури практично не впливає на теплопровідність периклазових бетонів. Спінання й ущільнення в'язкої матриці при попередньому випалі при 1400°С викликає істотне підвищення теплопровідності всіх бетонів при повторному прогріві.

**вогнетривкі бетони, лужні в'язучі, теплопровідність**

#### О. М. YEFREMOV, К. Т. SHYRYNOVA, Т. Р. KYTCENKO THERMAL CONDUCTIVITY OF THE REFRACTORY CONCRETES ON THE BASIS OF THE ALKALINE ASTRINGENTS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of the first and repeated heating on thermal conductivity of silica-alumina, dinas and magnesia concretes on the basis of liquid glass at the average temperatures 200-1300°C has been investigated. It is set that thermal conductivity of concrete on chamotte fillers while the first heating varies inappreciably, within 0.90-0.83 W/(m·°C). Replacement of chamotte fillers to muli-corundum ones leads to the essential magnification of thermal conductivity and to its considerable reducing during the first heating. For concrete oil dinas-quartz fillers while the first heating is characteristically cleat decreasing thermal conductivity while temperature rising to 300-400° C and thermal conductivity increasing it with the following heating to 1300° C. I he first heading of concretes on the percales fillers to 600-1000° C causes to decrease thermal conductivity with 1.27-1.65 to 0.95-1.03 W / (m·°C). The f u r t h e r temperature rising practically does not influence on periclase concrete thermal conductivity. Sintering and compacting of a binding matrix while preliminary kilning causes at 1400° C essential raising thermal conductivity for a concretes at repeated heating.

**refractory concretes, alkaline binders, thermal conductivity**

**Ефремов Олександр Миколайович** — доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: в'язучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

**Шірінова Катерина Таєрівна** — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

**Киценко Тетяна Петрівна** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі алюмосилікатні і кремнеземні бетони на основі силікату натрію.

**Ефремов Александр Николаевич** — доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

**Ширинова Екатерина Таировна** — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

**Киценко Татьяна Петровна** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные алюмосиликатные и кремнеземные бетоны на основе силиката натрия.

**Yefremov Olexander Mykolayevych** — doctor of technical sciences, professor of "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: astringents and concretes on the basis of industrial wastes heat-resistant and fireproof.

**Shyrynova Kateryna Tayerivna** — assistant "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant binders and concretes.

**Kytcenko Tatyana Petrivna** — candidate of E. Sc., assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant alumina-silicate and silica concretes on the basis of sodium silicate.

УДК 624.21

**Д. И. БОРОДАЙ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОСТОВ НА СТАДИИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ И НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

Сформулирована общая проблема долговечности железобетонных элементов мостов. Показано, что ресурс элементов мостов в современном проектировании определяется нормативными документами и не подтверждается экспериментальными данными и теоретическими расчетами. Неравенства граничных состояний не содержат переменной времени. Сформулирована задача исследования. Предложена модель оценки ресурса железобетонных элементов мостов на стадии проектирования с учетом воздействия агрессивной среды и напряженно-деформированного состояния конструкции. Модель позволяет прогнозировать ресурс в функции времени в зависимости от физико-механических свойств бетона и арматуры, типа конструкций, условий эксплуатации. Приведены численные примеры определения долговечности по предлагаемой модели. Проанализированы результаты исследования. Вынесены на обсуждение открытые вопросы.

**железобетонные элементы мостов, хлоридная коррозия, коэффициент диффузии, коррозия арматуры, долговечность**

### **Постановка проблемы.**

Согласно действующим отечественным нормам [1] срок службы мостов должен составлять 100 лет. Считается, что обеспечить заданный срок службы можно путем соблюдения определенных нормативных конструктивных требований (минимально допустимое значение защитного слоя бетона, водоцементного отношения, расхода цемента, минимальной открытой пористости, максимальная плотность и т.д.). Однако срок службы не закладывается в расчеты на этапе проектирования, т.е. не существует нормативного алгоритма, позволяющего четко определить долговечность моста при его проектировании.

Следует заметить, что уравнения предельных состояний не содержат переменной времени. Таким образом, нормы обеспечивают только мгновенную надежность конструкции моста в момент ее возведения или строительства, а происходящие в дальнейшем изменения несущей способности под воздействием внешних факторов, а также изменяющийся характер временной подвижной нагрузки не учитываются.

Неопределенность при прогнозировании долговечности мостовых сооружений приводит к тому, что предельные состояния наступают гораздо раньше нормативного срока 100 лет. Это подтверждается текущим техническим состоянием мостов Украины, срок службы которых находится в пределах 30-50 лет [2].

Корпорацией "Укравтодор" эксплуатируется 16059 автодорожных мостов, из которых 96% являются железобетонными. Из них по состоянию на 2005 год 63% мостов не соответствовали нормативным требованиям [2]. В ведомстве органов местного самоуправления находится 3113 автодорожных мостов, из которых железобетонные составляют также 96%. По состоянию на 2005 год 59% коммунальных мостов не соответствовали требованиям СНиП 2.05.84 "Мосты и трубы", а 13% требовали срочного ремонта или реконструкции [1]. Очевидно, что с введением в действие с 1 февраля 2007 года

новых норм ДБН В.2.3-14:2006 "Мости та труби. Правила проектування" [1], где увеличиваются классы подвижных нагрузок АК и НК, количество автодорожных мостов, не отвечающих нормативным требованиям, увеличилось.

#### Цель и задачи исследования.

Целью исследования является разработка алгоритма, позволяющего определить срок службы железобетонных пролетных строений автодорожных мостов.

Задачи исследования:

- разработать математическую модель расчета долговечности железобетонных пролетных строений мостов, учитывающую воздействие солей хлоридов, которые активно используются отечественными дорожно-эксплуатационными организациями в зимний период для борьбы с гололедом, а также напряженно-деформированное состояние конструкции;
- определить долговечность типовых пролетных строений мостов при помощи предложенной модели;
- сравнить полученные результаты с фактической долговечностью пролетных строений.

Научная гипотеза, позволяющая прогнозировать долговечность железобетонных элементов мостов, основывается на известной модели коррозии стальной арматуры в бетоне, предложенной К. Tuutti в [3], в соответствии с которой длительность процесса повреждения арматуры в бетоне представляется как сумма двух этапов: периода инициирования коррозии  $t_{in}$  и развития коррозии арматуры  $t_{prop}$  (см. рис. 1).

Период инициирования коррозии — это время, в течение которого защитный слой бетона выполняет пассивирующие функции по отношению к арматуре. Этот период сопровождается проникновением и накоплением хлоридов в бетоне. Конец периода инициирования связан с накоплением у поверхности арматуры некоторого критического содержания хлоридов, что вызывает начало коррозии арматуры.

Период развития коррозии — это время от начала коррозии арматуры вследствие изменения температурно-влажностного режима, воздействия кислорода воздуха и растворов агрессивных веществ (хлоридов) с накоплением продуктов коррозии (оксидов и гидроксидов железа), до наступления предельного состояния, выбор которого зависит от типа конструкции и условий ее эксплуатации.

Таким образом:

- в качестве предельного состояния принято образование продольных трещин в железобетонных пролетных строениях вследствие роста продуктов коррозии при заданном напряженно-деформированном состоянии;
- долговечность железобетонных элементов мостов  $T$  можно прогнозировать в виде суммы двух периодов: периода накопления критической концентрации хлоридов на поверхности арматуры  $\tau_{cl}$  и периода трещинообразования  $\tau_{crack}$ .

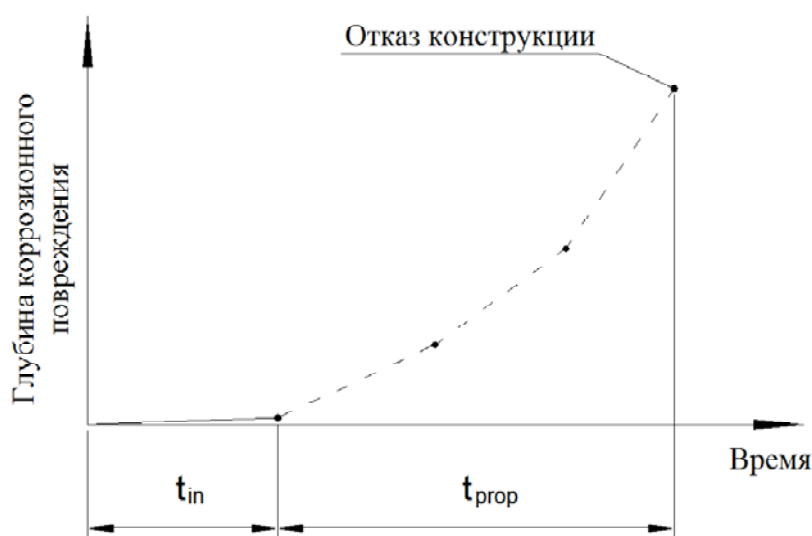


Рисунок 1 — Зависимость глубины коррозионного повреждения арматуры в железобетоне от времени согласно [3].



$$T = \tau_{cl} + \tau_{crack}, \quad (1)$$

– период иницирования коррозии  $\tau_{cl}$  определяется длительностью процессов диффузии хлоридов в бетоне, которые описываются классическими уравнениями аналитической теории диффузии, до момента начала коррозии арматуры;

– появление трещин обусловлено достижением продуктов коррозии критического объема, вызывающего растягивающие напряжения в бетоне, превышающие допустимые с учетом действующих растягивающих напряжений от транспортной нагрузки.

#### Предлагаемая модель.

**Период иницирования коррозии.** Процессы диффузии хлоридов в бетоне достаточно хорошо изучены [3, 4, 5, 6]. Математически они описываются классическими уравнениями аналитической теории диффузии, которыми являются уравнения первого и второго законов Фика. Решая эти дифференциальные уравнения при определенных начальных условиях можно получить выражения для определения времени накопления критической концентрации хлоридов у поверхности арматуры (2):

$$\tau_{cl} = \frac{X_c^2}{4 \cdot D_{cl} \cdot \left( \operatorname{erf}^{-1} \left( \frac{C_s - C_{crit}}{C_s} \right) \right)^2}, \quad (2)$$

где  $X_c$  – толщина защитного слоя бетона, м;  $D_{cl}$  – коэффициент диффузии хлоридов в бетоне,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\operatorname{erf}()$  – функция ошибок Гаусса,  $C_s$  и  $C_{crit}$  – соответственно концентрация хлоридов на поверхности бетона защитного слоя и критическая концентрация хлоридов на поверхности арматуры, % по массе цемента.

Коэффициент диффузии хлоридов в бетоне изменяется во времени и согласно [7] определяется по формуле (3):

$$D_{cl} = D_{cl0} \left( \frac{t_0}{t} \right)^\alpha, \quad (3)$$

где  $D_{cl0}$  – начальный коэффициент диффузии хлоридов в бетоне в возрасте  $t_0=28$  суток,  $\text{м}^2/\text{с}$ , который зависит от В/Ц и определяется по формуле (4):

$$D_{cl0} = 10^{(-12,06 + 2,4 \cdot B/C)}, \quad (4)$$

$\alpha$  – показатель степени, зависящий от водоцементного отношения и определяемый по формуле (5):

$$\alpha = 3 \cdot B/C - 0,6. \quad (5)$$

**Период трещинообразования.** Время от начала коррозии арматуры до появления трещин определяется согласно модели, предложенной в работе [8], выражением (6):

$$\tau_{crack} = \frac{W_{crit}^2}{2 \cdot 0,105 \cdot \alpha^{-1} \cdot \pi \cdot d \cdot i_{cor}}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – отношение молекулярной массы стали к молекулярной массе продуктов коррозии;  $d$  – диаметр арматуры, м;  $i_{cor}$  – плотность тока коррозии,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $W_{crit}$  – критическое количество продуктов коррозии, вызывающих образование трещин,  $\text{кг}/\text{м}$ , определяемое как:

$$W_{crit} = \rho_{rust} \cdot \pi \left( \frac{X_c \cdot R_{bt,ser}}{E_{ef}} \left( \frac{a^2 + b^2}{b^2 - a^2} + \nu_c \right) + d_0 \right) \cdot d \cdot \frac{\rho_{st}}{\rho_{st} - \alpha \cdot \rho_{rust}}, \quad (7)$$

где  $\rho_{st}$ ,  $\rho_{rust}$  — соответственно плотность стали и продуктов коррозии, кг/м<sup>3</sup>;  $R_{bt,ser}$  — предел прочности бетона при растяжении, МПа;  $E_{ef}$  — эффективный модуль упругости бетона, МПа;  $\nu_c$  — коэффициент Пуассона для бетона;  $d_0$  — толщина пористой зоны между арматурой и бетоном, м;  $a$  и  $b$  определяются как:

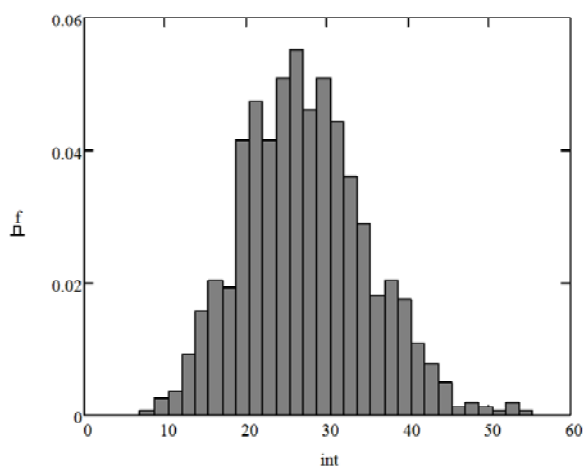
$$a = \frac{d + 2 \cdot d_0}{2}, \quad b = X_c + a, \quad (8)$$

В работе [8] не учтено влияние напряженно-деформированного состояния на процесс образования трещин. Если учесть, что наряду с растягивающими напряжениями от продуктов коррозии действуют также растягивающие напряжения от временной и постоянной нагрузки  $\sigma_{bt}$ , то выражение (7) примет вид:

$$W_{crit} = \rho_{rust} \cdot \pi \left( \frac{(2 \cdot X_c \cdot R_{bt,ser} - \sigma_{bt} \cdot (D + 2 \cdot d_0)) \cdot \left( \frac{a^2 + b^2}{b^2 - a^2} + \nu_c \right)}{2 \cdot E_{ef}} + d_0 \right) \cdot d \cdot \frac{\rho_{st}}{\rho_{st} - \alpha \cdot \rho_{rust}}, \quad (9)$$

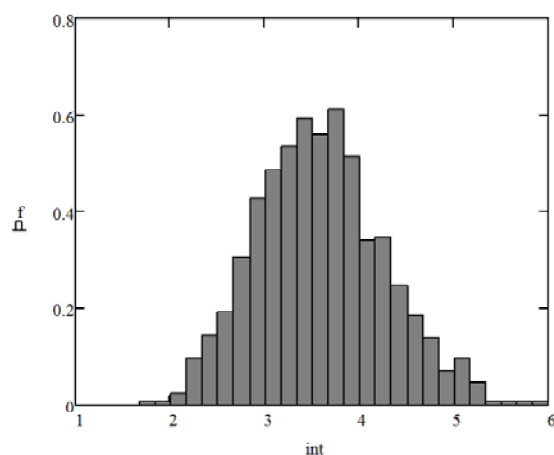
**Анализ модели.** На основе приведенной модели определения долговечности железобетонных элементов мостов были произведены расчеты долговечности пролетных строений на примере типовых плитных конструкций по проекту Белгипродор 5-04-145. Расчеты производились при помощи метода статистического моделирования в программной среде MathCAD. Моделировалось 1000 значений периода инициирования коррозии  $\tau_{cl}$  и периода трещинообразования  $\tau_{crack}$  согласно исходным данным, приведенным в типовом проекте. Срок наступления принятого предельного состояния Т определялся путем суммирования двух полученных выборок. Для всех полученных выборок был проведен статистический анализ и построены гистограммы распределения (рис. 2-4).

Для оценки полученных результатов был произведен статистический анализ данных фактической долговечности типовых плитных пролетных строений по проекту Белгипродор 5-04-145, полученных в результате обследования технического состояния мостов (рис. 5). Сравнивая полученные



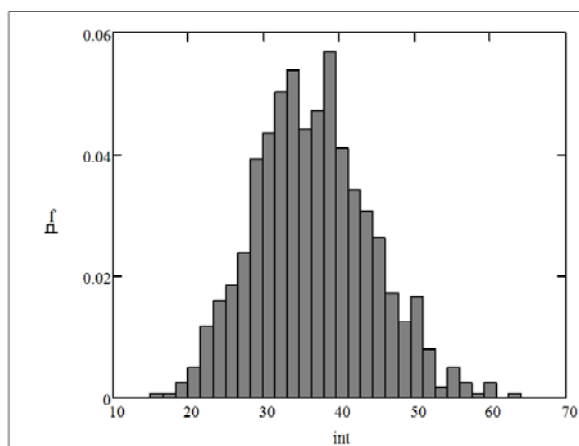
**Рисунок 2** - Гистограмма распределения времени инициирования коррозии  $\tau_{cl}$ .  
Статистические параметры выборки  $\tau_{cl}$ :

- ✓ среднее значение –  $\mu(\tau_{cl})=28,6$  лет
- ✓ минимальное –  $\tau_{cl \min}=8,0$  лет
- ✓ максимальное –  $\tau_{cl \max}=57,1$  лет
- ✓ стандарт –  $\sigma(\tau_{cl})=7,7$  лет



**Рисунок 3** - Гистограмма распределения времени трещинообразования  $\tau_{crack}$ .  
Статистические параметры выборки  $\tau_{crack}$ :

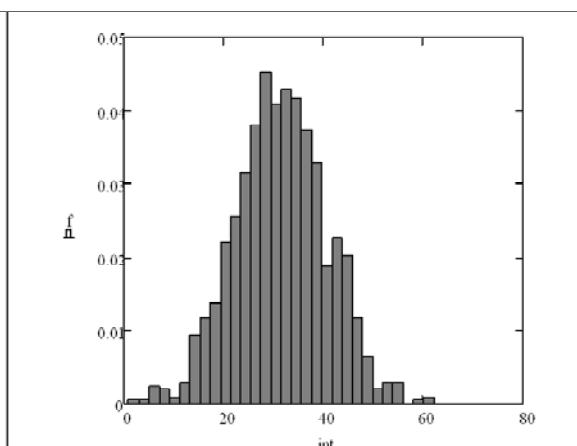
- ✓ среднее значение –  $\mu(\tau_{crack})=3,7$  года
- ✓ минимальное –  $\tau_{crack \min}=1,9$  года
- ✓ максимальное –  $\tau_{crack \max}=5,9$  лет
- ✓ стандарт –  $\sigma(\tau_{crack})=0,7$  лет



**Рисунок 4** - Гистограмма распределения смоделированных значений срока службы пролетных строений  $T$ .

Статистические параметры выборки:

- ✓ среднее значение –  $T=37,8$  лет
- ✓ минимальное –  $T_{\min}=16,0$  лет
- ✓ максимальное –  $T_{\max}=64,9$  года
- ✓ стандарт –  $\sigma(T)=7,7$  лет



**Рисунок 5** - Гистограмма распределения фактических значений срока службы пролетных строений  $T^{\Phi}$ .

Статистические параметры выборки:

- ✓ среднее значение –  $T^{\Phi}=33$  года
- ✓ минимальное –  $T^{\Phi}_{\min}=12$  лет
- ✓ максимальное –  $T^{\Phi}_{\max}=59$  лет
- ✓ стандарт –  $\sigma(T^{\Phi})=9,3$  лет:

результаты расчета долговечности с фактическими значениями срока службы мостов, можно сказать, что предложенный алгоритм может использоваться для прогноза сроков службы железобетонных мостов на стадии проектирования.

**Выводы и открытые вопросы.** Разработана модель прогноза долговечности железобетонных элементов мостов на стадии проектирования, которая позволяет прогнозировать срок службы мостов в условиях агрессивной среды с учетом напряженно-деформированного состояния. Проведенные расчеты долговечности типовых пролетных строений мостов согласно предложенной модели подтверждаются фактическими данными обследования мостов.

Логичным продолжением данной работы видится усовершенствование предложенного алгоритма в случае назначения другого предельного состояния (раскрытие трещины критической ширины, скалывание бетона, допустимое значение потери сечения арматуры и т.д.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДБН В.2.3-14:2006 Мости та труби. Правила проектування. — К.: 2006. — 359 с.
2. Лучко Й.Й., Коваль П.М., Корнієв М.М., Лантух-Лященко А.І., Хархаліс М.Р. Мости: конструкції та надійність / за ред. В.В. Панасюка і Й.Й. Лучка. — Львів: Каменярь, 2005. — (Нац. академія наук України. Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка. Довідник). — 989 с.
3. K. Tuutti, "Corrosion of Steel in Concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute, S-100 44, Stockholm (1982).
4. Collepardi M., Marcialis A., Turriziani R.: The Kinetics of Chloride Ions Penetration in Concrete, Il cemento, Vol. 67, pp. 157-164, 1970.
5. LIFECON; Models for the Prediction of the Residual Service Life. State of the Art Report. Deliverable D3.2, Project G1RD-CT-2000-00378, 2003.
6. DuraCrete: Brite EuRam III Project BE95-1347, Report R4-5, Modelling of Degradation, 1998.
7. Takewaka, K. and Mastumoto, S., "Quality and Cover Thickness of Concrete based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environments", ACI SP 109-17, American Concrete Institute, 1988, pp. 381-400.
8. Liu, Y., and Weyers, R.E., Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structure, ACI Material Journal, No. 6, 95(1998). — 675-681.

Д. І. БОРОДАЙ

ОЦІНКА ДОВГОВІЧНОСТІ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ЕЛЕМЕНТІВ МОСТІВ НА  
СТАДІЇ ПРОЕКТУВАННЯ З УРАХУВАННЯМ ВПЛИВУ АГРЕСИВНОГО  
СЕРЕДОВИЩА Й НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Сформульовано загальну проблему довговічності залізобетонних елементів мостів. Показано, що ресурс елементів мостів у сучасному проектуванні визначається нормативними документами й не підтверджується експериментальними даними й теоретичними розрахунками. Нерівності граничних станів не містять змінної часу. Сформульовано завдання дослідження. Запропоновано модель оцінки ресурсу залізобетонних елементів мостів на стадії проектування з урахуванням впливу агресивного середовища й напружено-деформованого стану конструкції. Модель дозволяє прогнозувати ресурс у функції часу залежно від фізико-механічних властивостей бетону й арматури, типу конструкцій, умов експлуатації. Наведено чисельні приклади визначення довговічності по запропонованій моделі. Проаналізовано результати дослідження. Винесені на обговорення відкриті питання.

**залізобетонні елементи мостів, хлоридна корозія, коефіцієнт дифузії, захисний шар бетону, довговічність**

D. I. BORODAJ

ESTIMATION OF BRIDGE REINFORCED CONCRETE LASTING ON THE  
DESIGNING CONSIDERING AGGRESSIVE MEDIUM INFLUENCE AND TENSILE  
DEFORMED STATE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The general problem of bridge reinforced concrete elements lasting has been formulated. It is shown, that the bridge elements resource in the contemporary is defined designing by standard documents and does not confirmed with experimental data and theoretical calculations. Inequalities of boundary conditions do not contain time variable. The research problem has been formulated. The offered model of the estimation of bridge reinforced concrete elements resource on the designing stage considering aggressive medium and tensile deform bed state of structure. The model allows to foresee the recourse in the time function depending on physical and chemical concrete and armature properties constructions type, operation conditions. Numerical examples of the lasting deterring as for the offered model. The research results have been analyzed. The open questions were brought for discussing.

**bridge reinforced concrete elements, chloride corrosion, diffusion coefficient, concrete covering durability**

**Бородай Денис Ігорович** — аспірант, асистент кафедри "Технологія будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність транспортних споруд.

**Бородай Денис Игоревич** — аспірант, асистент кафедры "Технология строительных материалов, изделий и автомобильных дорог" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность транспортных сооружений.

**Borodaj Denis Igorovych** — a post-graduate student, the assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and durability of transport constructions.

УДК 624.21

**А. Г. ДОЛЯ<sup>а</sup>, В. В. ТОДИРИКА<sup>б</sup>, В. В. ВОЛЫНСКИЙ<sup>с</sup>, Д. И. БОРОДАЙ<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>б</sup>ООО "ВП Мост",

<sup>с</sup>ГП "Научно-исследовательский институт строительных конструкций"

## **РЕМОНТ ПОВРЕЖДЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Разработаны и апробированы растворы и бетоны слоями толщиной от 3 до 100 мм с применением современных материалов: Vinparas 5044 (сухая дисперсия ПВА), Tilose 10007 (водоудерживающая добавка), Roxumat Ny16 (фибры нейлоновые), релаксол (антифриз, противоморозная, пластифицирующая добавка), стеарат кальция, СНВ (смола нейтрализованная, воздухововлекающая) для производства ремонтных работ при температурах окружающей среды от +5 до +15°С.

**железобетонные изделия, ремонт, добавки, адгезия, прочность при сжатии и изгибе, технология**

**Постановка проблемы.** При эксплуатации бетонных и железобетонных изделий возможно появление повреждений в виде общего разрыхления структуры; отслоения защитного слоя, разрушения поверхностных слоев бетона; появления трещин; коррозии арматуры и закладных деталей.

В зависимости от характера повреждений применяют различные технологические приемы и материалы для ремонта. Особое внимание уделяют созданию прочной связи между отремонтированным участком и основной конструкцией [1]. Так как прочность сцепления между старым и новым бетоном невелика и редко превышает 0,5...1 МПа, то применяют специальные материалы, способствующие усилению связи между ними. Старый бетон перед бетонированием очищают, промывают, стремясь обнажить заполнитель и получить шероховатую поверхность. В ряде случаев используют промежуточный слой, способствующий улучшению сцепления, например, нанесение тонкого слоя полимерных композиций на основе эпоксидной смолы или слоя коллоидного цементного клея с эффективными химическими добавками, повышающими адгезию материалов. Значительное повышение сцепления достигается последующей пропиткой нового и старого бетона полимеризующимися составами. При этом возрастают плотность, прочность и долговечность отремонтированной конструкции. Для восстановления свойств бетона при повреждении его поверхностных слоев вследствие воздействия атмосферных и агрессивных факторов проводят пропитку бетона специальными составами.

Для заделки трещин и дефектов в глубине конструкции применяют нагнетание в них различных составов. При значительных размерах дефектов используют составы на неорганических веществах: высокопрочном или тампонажном цементе, жидком стекле и др. Для заделки более мелких дефектов широко применяют составы на основе полимеров [1].

Процесс ремонта поврежденного бетона может быть разделен на четыре последовательные операции [2]:

- удаление старого поврежденного бетона вплоть до арматуры (при необходимости);
- нанесение клеящего грунтовочного слоя, обеспечивающего хорошую связь между старым бетоном и ремонтным раствором (цементный раствор, цементный раствор с небольшим количеством полимеров, жидкая синтетическая смола);
- укладка ремонтного раствора (цементный раствор, цементный раствор с добавлением полимеров, пластрасовы на основе синтетических смол);
- уход за отремонтированным участком (эта операция практически не нужна в случае применения пластрасов).

Полимерными добавками в сочетании с цементным раствором могут быть поливинилацетат, поливинилхлорид и латексы, а также тиокол (вид синтетического каучука), в качестве синтетической смолы могут быть использованы эпоксидные смолы.

В США в результате пятилетних опытов, проведенных на автомобильных дорогах, применение полимерцементных смесей на основе ПВА или латексов, показали неудовлетворительные результаты, как в виде грунтовки, так и в виде ремонтного раствора [2]; во Франции [3] рекомендуют ремонтировать трещины шириной более 3 мм заполнением жидкой эпоксидной смолой или прорезкой желоба наждачным кругом на месте трещины и заполнением его пластра раствором; в Японии при ремонте трещин шириной до 0,6 мм вдоль трещины делают выемку в форме треугольника, из которой удаляют куски бетона и пыль, а трещину заполняют полимерным материалом (укладывают или инъецируют под давлением) [4]; в Швеции при ремонте пролетных строений мостов (балок), которые подвергались действию сильных морозов, а также агрессивному действию антиобледенителей (солей), в результате чего происходило шелушение поверхностного слоя бетона, применяли три метода ремонта мостовых балок [5]:

1. Бетонные поверхности предварительно очищали стальными щетками и сжатым воздухом (иногда обрабатывали раствором соляной кислоты состава 1:1, которую затем тщательно смывали водой), наносили синтетическое вяжущее: на горизонтальную поверхность 500-600 г/м<sup>2</sup>; на вертикальную поверхность 250-500 г/м<sup>2</sup>. При этом влажность бетона не превышала 5%.

2. Более сильно разрушенные места ремонтировали эпоксидным пластра раствором: на бетонную поверхность наносили тонкий слой чистой смолы, затем укладывали пластр раствор (с песком фр. 0,06 - 2 мм).

3. При еще более сильных разрушениях (3-6 см) бетона до обнажения арматуры поверхность покрывали эпоксидной смолой и на еще не затвердевшую смолу укладывали слой бетона или цементного раствора. Бетон содержал 10% вовлеченного воздуха, водоцементное отношение 0,43, марка 400, содержание смолы в пластра растворе 10-15% по массе.

Аналогичные методы ремонта были предприняты в Чехословакии [6]: для лучшего сцепления старого бетона с новым, по старому бетону наносили эпоксидный грунтовочный слой, который твердел вместе со свежим бетоном. Наиболее оптимальными были приняты составы: песок (56%), вода (5%), цемент (28%), эпоксидная смола (11%) и цемент (20%), вода (60%), эпоксидная смола (20%). Состав раствора: песок (80%), эпоксидная смола (4 части) и отвердитель (1 часть) — 20%. Для грунтовочного покрытия: смола (66%), отвердитель (34%).

Анализируя приведенные данные можно сделать выводы о том, что для практического применения может быть рекомендован ремонт цементным раствором состава 1:3 по цементному грунтовочному слою или без него (наносится вручную или набрызгом) или пластра раствором по грунтовке из синтетической смолы. Лучшие результаты получаются, когда на грунтовочный слой из эпоксидной смолы наносится цементный раствор или пластр раствор [3].

Однако не все композиции на основе эпоксидной смолы показали достаточную стойкость, вследствие несоответствия коэффициентов линейного расширения эпоксидного раствора и бетона основания в диапазоне температур от +35 до -25 [2]. Наиболее высокие результаты достигаются при использовании эпоксидной смолы при относительно высокой (4:1) степени ее наполнения. Однако стоимость эпоксидной смолы достаточно высокая и необходимость замены ее другими материалами очевидна.

Проведение ремонта конструкций с использованием традиционных бетонных смесей, в основном, не приводит к полному обновлению эксплуатационных характеристик конструкций, вследствие относительно слабой адгезии ремонтного слоя с поверхностью конструкции. Прочность сцепления между старым и новым бетоном без компонентов, увеличивающих адгезию, 0,5 — 1,2 МПа [2].

Так как основным носителем эксплуатационных характеристик бетона является цементная матрица, то оптимизация структуры цементной матрицы вызывает определенный практический интерес. В Украине были проведены исследования, направленные на повышение несущей способности бетонных конструкций посредством введения в цементную матрицу полимерных модификаторов — карбоксилатный дивинилстирольный латекс БСК и диэтиленгликоль. В составе модификатора карбоксилатный дивинилстирольный латекс использовали в качестве пластифицирующего компонента. Введение латекса возможно в процессе синтеза диэтиленгликоляэросила (ДЭГА — 0,23-0,33% по массе цемента).

Состав цементной матрицы: цемент М 400 (66,50 %), латекс (0,66 %), диэтиленгликоль (0,23 % по массе цемента), В/Ц (0,49 %).

Образцы бетона обладали достаточными прочностными показателями:

$$R_{7\text{ изгиб}} = 7,3 \text{ МПа}; R_{28\text{ изгиб}} = 9,3 \text{ МПа}; R_{7\text{ сжатия}} = 22,8 \text{ МПа}; R_{28\text{ сжатия}} = 47,8 \text{ МПа};$$

Прочность на сдвиг модифицированного бетона с поверхностью конструкции при твердении при  $t = 5-12^\circ \text{C}$  — 4,1 МПа; при  $t = 15-27^\circ \text{C}$  — 4,6 МПа [7].

Нами были проведены испытания рационально подобранного цементного раствора для заделки трещин и инъекций в бетон с применением отечественного суперпластификатора Дофен с определением прочностных показателей  $R_{сж}$  и  $R_{изг}$ : портландцемент марки ПЦ50ДО, мытый кварцевый песок с  $M_k=1,2$ , вода и пластификатор Дофен Б (ТУ 14-6-55-88) при В/Ц = 0,23, при котором достигается максимальное значение  $R_{сж}$ . Более высокие показатели прочности были получены при замене песка молотым песком (кварцевой пылью) при прочих равных условиях. Физико-механические свойства образцов балочек из приведенного выше состава цементного раствора, выдержанных 28 суток в условиях нормального твердения:  $R_{сж} = 80 \text{ МПа}$ ,  $R_{изг} = 7 \text{ МПа}$ .

Вместо молотого песка можно использовать гранитный отсев, удалив частицы больше 5 мм.

**Составы ремонтного раствора для восстановления защитного слоя бетона (например, опор моста надводной части при температуре воздуха от  $+5$  до  $+15^\circ \text{C}$ ).**

**1. Для слоя 20-100 мм:** ПЦ 500 ДО; щебень фракции 5-20 мм; песок Староверовского месторождения (Днепропетровская область) и песок месторождения с. Просяное (Харьковская область) фракции 0,1-3 мм; Vinnapas 5044 (сухая дисперсия ПВА — поливинилацетата); Tilose 10007 (водоудерживающая добавка — метилцеллюлоза); Roxumat Ny16 (фибры нейлоновые  $l=6$  мм — в качестве армирующего волокна); Roxumat Ny112 (фибры нейлоновые  $l=12$  мм); релаксол (антифриз, противоморозная, пластифицирующая добавка); стеарат кальция; СНВ (смола нейтрализованная, воздухововлекающая).

**2. Для слоя 3-20 мм:** ПЦ 500 ДО; песок Староверовского месторождения и песок месторождения с. Просяное фракции 0,1-3 мм; Кварцит; Vinnapas 5044; Tilose 10007; Roxumat Ny16; релаксол; стеарат кальция; СНВ.

Образцы балочки приведенных составов, были заформованы 01.02.07 г., выдержаны 7 суток при температуре  $+5^\circ \text{C}$ , после чего были определены показатели предела прочности при изгибе и сжатии:  $\sigma_{изг.1} = 0,4 \text{ МПа}$  (для слоя 3-20 мм);  $\sigma_{изг.2} = 0,52 \text{ МПа}$  (для слоя 20-100 мм);  $\sigma_{сж.1} = 12,1 \text{ МПа}$  (для слоя 3-20 мм);  $\sigma_{сж.2} = 12,6 \text{ МПа}$  (для слоя 20-100 мм). Остальные образцы этой же серии были помещены под открытое небо с 10.02.07 по 21.12.08 г.

Результаты испытаний:  $\sigma_{изг}$  для слоя 3-20 мм — 5,3 МПа;  $\sigma_{изг}$  для слоя 20-100 мм — 5,6 МПа;  $\sigma_{сж}$  для слоя 3-20 мм — 26,8 МПа;  $\sigma_{сж}$  для слоя 20-100 мм — 25,4 МПа.

Несмотря на хорошие качественные показатели, приведенные выше составы непрактичны, так как содержат большое количество компонентов, многие из которых изготавливаются зарубежными фирмами типа "Клариянт", "Байер" и др. Поэтому в состав для слоя 3-20 мм вместо нейлоновых фибр было введено полипропиленовое армирующее волокно  $l=6$  мм и сокращено количество компонентов: портландцемент М500 ДО; кварцевый молотый песок (фракции 0,1-0,3 мм; 0,2-0,6 мм; 0,6-1,25 мм; 1,5-3 мм); полипропиленовое армирующее волокно; сухая дисперсия ПВА. Прочность образцов на 28 сутки в условиях нормального твердения:  $R_{сж} = 34,1 \text{ МПа}$ ,  $R_{изг} = 5,98 \text{ МПа}$ .

Следует отметить, что в качестве противоморозной добавки релаксол можно применить аденол-рапид. Виатрон, обладающий высокими адгезионными свойствами, изготавливаемый на полиуретановой основе, может заменить эпоксидную смолу. Вместо мытых песков из карьеров с. Просяное и с. Староверовка можно использовать тоже мытый песок Краснополянского месторождения Донецкой области. Приведенные составы бетонов и растворов целесообразно укладывать по цементному грунтовочному слою.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. — М.: Стройиздат. 1984. — 458 с.
2. И.М. Елшин и др. Синтетические смолы в строительстве. — Киев: Будівельник, 1969. — 160 с.
3. Kreijger C.J. Use of resins in the repair of concrete structures. RILEM, Paris, 1967.
4. Tsuruta Y. Study on repairing of cracks. RILEM, Paris, 1967.
5. Fritzell G., Warris B. Experience of protection and repair of bridges on motor-road E 4, Nykoping, Sweden. RILEM, Paris, 1967.
6. Gorlov V. Epoxy resin finish of grand stands of sports stadium in Prague. — RILEM, Paris, 1967.

7. Кушвид А.А. Повышение несущей способности бетонных конструкций. — Днепропетровск. Автореферат кандидатской диссертации, 2008.

**А. Г. ДОЛЯ<sup>а</sup>, В. В. ТОДИРИКА<sup>б</sup>, В. В. ВОЛИНСЬКИЙ<sup>с</sup>, Д. І. БОРОДАЙ<sup>а</sup>  
РЕМОНТ УШКОДЖЕНИХ ПОВЕРХОНЬ БЕТОННИХ І ЗАЛІЗОБЕТОННИХ  
ВИРОБІВ**

<sup>а</sup>Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>б</sup>ТОВ "ВП МІСТ",  
<sup>с</sup>ДП "Науково-дослідний інститут будівельних конструкцій"

Розроблено й апробовано розчини й бетони шарами від 3 до 100 мм товщиною із застосуванням сучасних матеріалів: Vinnapas 5044 (суха дисперсія ПВА), Tilose 10007 (водоутримуюча добавка), Rohumat Ny16 (фібри нейлонові), релаксол (антифриз, протиморозна, пластифікуюча добавка), стеарат кальцію, СНВ (смола нейтралізована, повітретягувальна) для виконання ремонтних робіт при температурах навколишнього середовища від +5 до +15° С.

**залізобетонні вироби, ремонт, добавки, адгезія, міцність при стиску й вигині, технологія**

**A. G. DOLYA<sup>a</sup>, V. V. TODIRIKA<sup>b</sup>, V. V. VOLYNSKIY<sup>c</sup>, D. I. BORODAJ<sup>a</sup>  
REPAIR DAMAGED SURFACE OF THE CONCRETE AND REINFORCED CONCRETE  
WARES**

<sup>a</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup>"Introductive enterprise MOS T", <sup>c</sup>State Research Institute of Building Structured

There have been worked out and approbated solution and concretes with layers from 3 to 100 mm of thickness with application of modern materials (Vinnapas 5044 (dry dispersion PVA). TILOSE 10007 (the water — keeping additive). Roxy mat Ny 16 (hard fibers nylon), relaxo l (antifreeze plasticizer), calcium stearate, SNA (tar neutralised, air-entraining mixture)) for repair works at environment temperatures from +5 to f 15° C are resulted in this article.

**reinforced concrete products, repair, additives, adhesion, compressive strength, bending strength, technology**

**Доля Анатолій Григорович** — к.т.н., професор кафедри "Технології будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

**Тодирика Василь Володимирович** — генеральний директор ВАТ "ВП Міст". Наукові інтереси: ремонт та реконструкція мостових споруд.

**Волинський Владислав Васильович** — завідувач лабораторії забезпечення надійності будівель та споруд ДП НДІБК, академік академії будівельних наук України. Наукові інтереси: забезпечення надійності та реконструкції будівель та споруд.

**Бородай Денис Ігорович** — аспірант, асистент кафедри "Технології будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність транспортних споруд.

**Доля Анатолій Григорьевич** — к.т.н., профессор кафедры "Технологии строительных материалов, изделий и автомобильных дорог" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

**Тодирика Василий Владимирович** — генеральный директор ООО "ВП Мост". Научные интересы: ремонт и реконструкция мостовых сооружений.

**Волинский Владислав Васильевич** — заведующий лабораторией обеспечения надежности зданий и сооружений ГП НИИСК, академик академии строительных наук Украины. Научные интересы: обеспечение надежности и реконструкции зданий и сооружений.

**Бородай Денис Игоревич** — аспирант, ассистент кафедры "Технологии строительных материалов, изделий и автомобильных дорог" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность транспортных сооружений.



**Dolya Anatoliy Grigoryevych** — Ph. D., professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenous raw materials in road building.

**Todirika Vasiliy Volodymyrovych** — general director of "Introductive enterprise MOST". Scientific interests: bridge repair and reconstruction of bridge structures.

**Volvnskiy Vladislav Vasilyevich** — Head of the laboratory of buildings and constructions reliability providing of State Research Institute of Building Structure. Scientific interests: reliability and buildings constructions proving.

**Borodaj Denis Igorovych** — a post-graduate student, the assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and lasting of transport constructions.

УДК 625.089

**Б. Ю. ОЛЬХОВИЙ, О. М. КУЦМАН, О. В. ПРУДКИЙ, В. В. МОЗГОВИЙ**  
Національний транспортний університет

## **ПРОЕКТУВАННЯ АСФАЛЬТОБЕТОННИХ ШАРІВ ПІДСИЛЕННЯ ПРИ КАПІТАЛЬНОМУ РЕМОНТІ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ З ВРАХУВАННЯМ ІСНУЮЧОГО СТАНУ ДОРОЖНЬОГО ОДЯГУ**

В статті розглянуто вплив існуючого стану дорожнього одягу безпосередньо перед початком капітального ремонту на встановлення виду матеріалу та товщин асфальтобетонних шарів підсилення. Наведені результати обстеження фактичного стану існуючого дорожнього одягу та результати дослідження міцності асфальтобетонних шарів підсилення.

**асфальтобетонні шари підсилення, капітальний ремонт дорожнього одягу, основні види руйнувань, критерії граничного стану розрахунку конструкцій дорожнього одягу**

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Капітальний ремонт конструкцій дорожнього одягу - це комплекс заходів і робіт, що виконуються з метою відновлення міцності, жорсткості і розподільчої здатності всієї конструкції дорожнього одягу. Більшість доріг України були розраховані на навантаження групи Б(60кН на вісь) або групи А(100кН на вісь). За останні роки автомобільні перевізники з метою зменшення собівартості перевезень застосовують транспортні засоби, що мають навантаження 115кН на вісь і більше [7]. При цьому належне підсилення мережі автомобільних доріг практично не виконується. Відмічене збільшення автомобільних навантажень на дорожні одяги викликає скорочення їх строку служби в 2-4 рази. Тому більша частина мережі автомобільних доріг України вже давно потребує капітального ремонту.

При влаштуванні шарів підсилення для капітального ремонту застосовують найбільш поширений, доступний та технологічний матеріал — асфальтобетон. Визначення виду асфальтобетону та товщини асфальтобетонних шарів здійснюється на стадії проектування капітального ремонту дорожнього одягу того чи іншого об'єкту на основі попередньо виконаних результатів вишукувань і обстежень. Однак існуюча практика виконання підрядних робіт при здійсненні капітального ремонту через особливості фінансування часто призводить до певних проблем, що полягають у наступному: початок виконання цих робіт відбувається через 3-5 років після завершення проектних робіт; існуючий дорожній одяг, що вже не відповідає критеріям граничного стану, продовжує експлуатуватися під дією інтенсивного руху великовантажних транспортних засобів і зазнає суттєвого подальшого руйнування; до початку будівництва види і об'єми руйнувань існуючих конструкцій дорожнього одягу значно збільшуються, що не відображено в проектному рішенні. Неврахування фактичного стану конструкцій дорожнього одягу на момент початку робіт може призводити до зниження довговічності асфальтобетонних шарів підсилення, а також створювати проблеми для підрядної організації по виконанню гарантійних зобов'язань. Тому встановлення фактичного стану автомобільної дороги та внесення відповідних коректив у попередні проектні рішення на момент початку будівництва є актуальним питанням вітчизняної практики влаштування асфальтобетонних шарів підсилення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Чинні нормативні документи на проектування автомобільних доріг [1, 4] передбачають при капітальному ремонті враховувати детально існуючий стан конструкцій дорожнього одягу, що підсилюються. В залежності від дорожньо-кліматичної зони, інтенсивності та складу руху, розташування в конструкції дорожнього одягу на основі стандартів на асфальтобетон [5, 6] призначають вид, тип, марку (та ін.) асфальтобетону для шарів підсилення.

© Б. Ю. Ольховий, О. М. Куцман, О. В. Прудкий, В. В. Мозговий, 2010

Розрахунок товщин шарів встановлюють за результатами відповідних методів розрахунку [4] з урахуванням видів та об'ємів деформацій і пошкоджень існуючого дорожнього одягу. Правильний вибір асфальтобетону та його розташування в шарах конструкцій підсилення і встановлення достовірних даних про стан дорожнього одягу забезпечують на основі проведених розрахунків необхідну міцність і довговічність всієї конструкції дорожнього одягу після виконання капітального ремонту [2, 3, 7, 10]. Сучасні дослідження зміни міцності дорожнього одягу в залежності від часу експлуатації показують, що модель деградації міцності конструкції дорожнього одягу після тривалого періоду має тенденцію стрімкого погіршення [2, 3, 7, 10]. Тому навіть незначне "затягування" початку виконання капітального ремонту дорожніх одягів викликає небезпеку подальшого стрімкого накопичення руйнувань і призводить до непередбачених матеріальних витрат на підсилення та додаткові заходи на армування шарів підсилення [2, 10]. Якщо нові об'єми руйнування не будуть враховані при виконанні підрядних робіт, то термін служби асфальтобетонних шарів підсилення може суттєво скоротитися [2, 7, 10].

**Основна частина.** Однією з найбільш характерних доріг, що потребує підсилення при капітальному ремонті, є автомобільна дорога Київ-Чоп(М-06). Ця автомобільна дорога є важливою складовою частиною транспортної мережі автомобільних доріг України і вже декілька років підсилюється окремими ділянками. Майже на кожній ділянці виникають проблеми суттєвого руйнування існуючого дорожнього одягу перед початком будівництва. Такі проблеми сильніше загострюються у зв'язку з тим, що роботи виконуються на одній половині проїзної частини без влаштування об'їздів. Це збільшує інтенсивність руху на суміжній ділянці майже вдвічі і викликає ще більш інтенсивне руйнування, особливо у весняний та осінньо-зимовий період перезволоження. В результаті створюються проблеми не тільки технічного плану, але і юридичного — у відношеннях підрядника, замовника, незалежного контролюючого органу — служби інженера та банку, що кредитує даний об'єкт.

Подібна ситуація також склалася в ході реалізації проекту капітального ремонту автомобільної дороги міжнародного значення Київ-Чоп(М-06) на ділянці, що проходить в Рівненській області (обхід м. Рівне), у підрядної організації Azerkorpu, що виконує роботи, виникли певні труднощі [11, 12]. Питання полягало в тому, що проект на ремонт цієї ділянки виконувався ще в 2006 році, а роботи розпочалися в 2009 році. За цей час значно зросла інтенсивність руху, а також змінився склад руху в сторону значного збільшення важкого транспорту. Якщо станом на 2006 р. інтенсивність руху транспортних засобів складала 15020 умовн.авт./добу, то в 2009р. — 17795 умовн.авт./добу.

Згідно проекту [11] для капітального ремонту було запроєктовано варіанти конструкцій дорожнього одягу, що представлені в табл. 1.

Перед початком будівництва було виявлено значну кількість нових видів і об'ємів руйнувань, що раніше не спостерігались, таких як: викришування, лущення, поперечні тріщини, поздовжні тріщини, сітка тріщин, вибоїни, просадки, колія, ремонтні виправлення та ін. (рис. 1).

**Таблиця 1** — Запроєктовані конструкції дорожнього одягу з асфальтобетонними шарами підсилення

Шари запроєктованих конструкцій на ділянках			
км 323+138 – км 333+685		км 333+685 – км 339+000	
Матеріали шарів	h, мм	Матеріали шарів	h, мм
Існуючий дорожній одяг(пісок -300мм, щебінь – 200мм, чорний щебінь – 80мм, асфальтобетон – 50мм)	630	Існуючий дорожній одяг(пісок – 250мм, щебінь – 300мм, чорний щебінь – 60мм, асфальтобетон – 120мм)	730
Фрезування існ. покр. і вирівнювання фрез. а/б (h=50мм); «холодний ресайклінг»; Розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	200	Фрезування існ. покр.(h=50мм); розлив бітума 0,3л/м <sup>2</sup> ; вирівнювання АБ.ДР.Щ.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив бітума 0,3л/м <sup>2</sup>	50
АБ.ПД.Кр.П.НП.ІІ по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив бітумної емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	100	АБ.НШ.Кр.Щ.А.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив бітумної емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	80
АБ.НШ.Кр.Щ.А.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив бітумної емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	80	ЩМА-10 по ТУ У 45.2-В.2.7-03450778-204 на БМП	40
ЩМА-10 по ТУ У 45.2-В.2.7-03450778-204 на БМП	40		



**Рисунок 1** — Характерні види руйнувань на дорозі М-06 (км 323+138 - км 339+000).

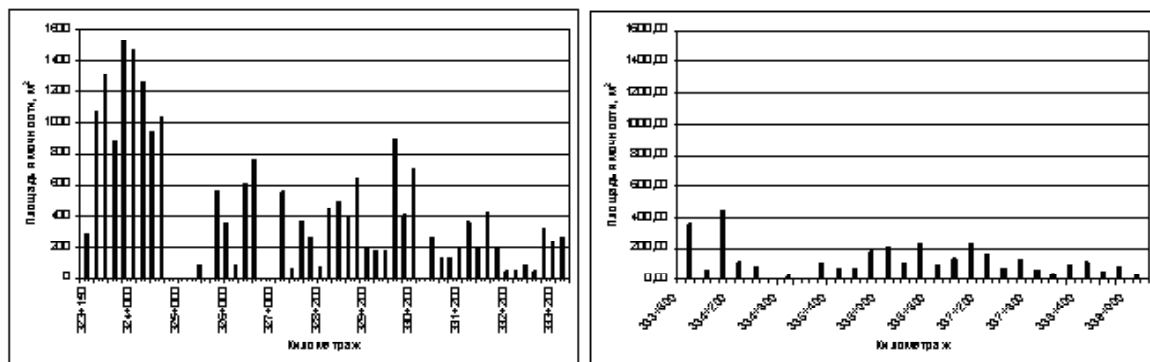
На основі аналізу результатів обстеження, випробувань, інженерно-геологічних досліджень та розрахунків [8, 9, 12] були побудовані діаграми поширення різних видів руйнувань та деформацій (рис. 2-3).

З отриманих даних випливає, що найбільший об'єм всіх руйнувань знаходиться на ділянці км 323+150-333+600. Причому згідно з діаграмою товщин існуючого дорожнього одягу (рис. 4) з'ясовується, що в даному місці спостерігаються найменші товщини шарів дорожнього одягу. На ділянці км 333+600 — 339+200 загальний обсяг пошкоджень майже в 2-3 рази менший за попередній.

Згідно з даними інженерно-геологічних досліджень [8] прослідковується наступне: піщаний дренажний шар в існуючому дорожньому одязі практично відсутній, в більшості робочий шар представлений насипним ґрунтом — суглинком легким піщанистим, пилуватим, а також супіском піщанистим. На всіх ділянках ґрунт є надмірно зволожений та недоуцільнений.

На основі фактичних даних про конструкції дорожнього одягу на різних ділянках, а також аналізу існуючого стану покриття та інженерно-геологічних даних вся ділянка дороги обходу м. Рівне була поділена на характерні ділянки, які відрізняються між собою конструкціями існуючого дорожнього одягу, строком служби, ґрунтами земляного полотна і коефіцієнтом його ущільнення, а також станом покриття дорожнього одягу. Всього було виділено 8 таких характерних ділянок.

Отримана вихідна інформація була використана для отримання розрахункових товщин існуючих конструкцій дорожніх одягів, розрахункових характеристик матеріалів конструктивних шарів і відповідних коефіцієнтів, які враховують пониження розрахункових характеристик в залежності від



**Рисунок 2** — Зміна площі ямковості на ділянках км 323+150 — км 333+600, км 333+600 — 339+200.

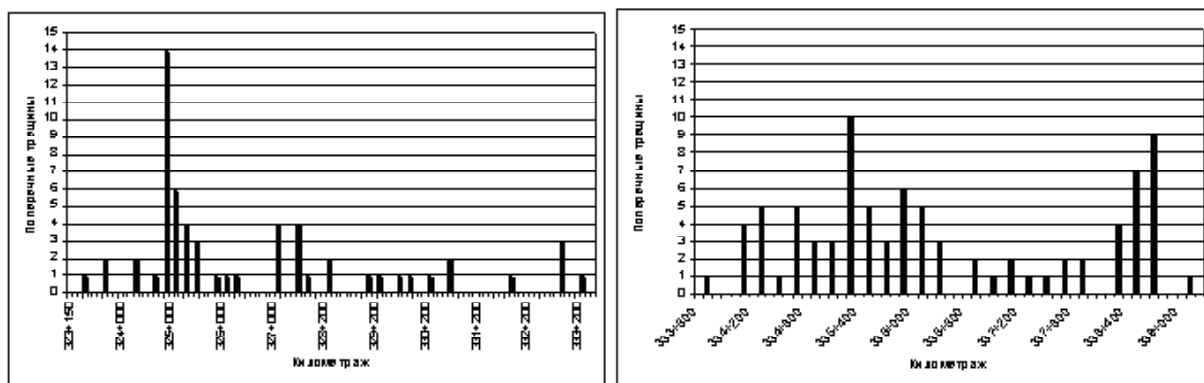


Рисунок 3 — Зміна кількості поперечних тріщин на ділянках км 323+150 — км 333+600, км 333+600 — 339+200.

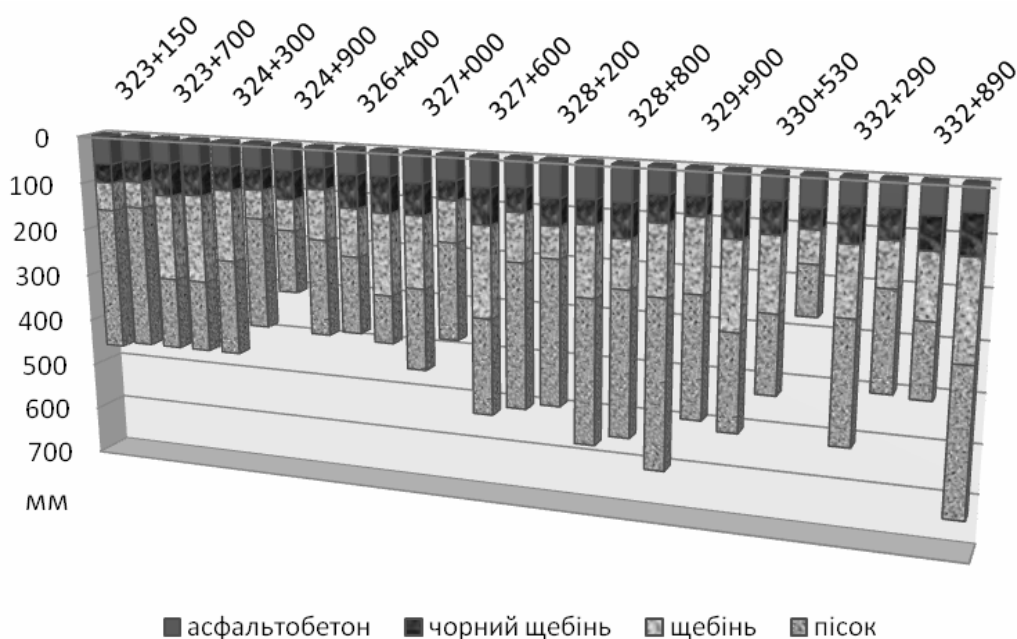


Рисунок 4 — Діаграма товщин шарів існуючого дорожнього одягу.

стану дорожнього одягу і дорожньо-будівельних матеріалів і ґрунтів. Використовуючи дані про фактичну інтенсивність руху, а також склад руху, були виконані дослідження міцності конструкцій дорожнього одягу існуючого проектного рішення, виконані розрахунки за методикою [1]. Результати досліджень показують, що запроєктовані конструкції дорожніх одягів (табл. 1) для більшості ділянок не відповідають основним критеріям граничного стану. З метою забезпечення відповідності нормативним вимогам були розглянуті різні альтернативні варіанти конструкцій підсилення і розраховані їх товщини. Запроєктовані нові конструкції дорожніх одягів з асфальтобетонними шарами підсилення після врахування фактичного стану існуючого дорожнього одягу для найбільш характерних ділянок наведено в табл. 2.

Отримані результати свідчать, що для забезпечення умови міцності дорожнього одягу на ділянці першого типу необхідно збільшувати потужність шарів основи з використанням технології "холодного ресайклінгу" більше ніж вдвічі. На ділянці другого типу необхідно влаштовувати 25 см нових асфальтобетонних шарів. Якщо цього не зробити, то не будуть забезпечені необхідні критерії граничного стану конструкції асфальтобетонних шарів підсилення, і вони передчасно зруйнуються.

**Таблиця 2** – Запроектовані конструкції дорожнього одягу з асфальтобетонними шарами підсилення після врахування фактичного стану існуючого дорожнього одягу

Шари запроектованих конструкцій на ділянках			
км 323+138 – км 333+685		км 333+685 – км 339+000	
Матеріали шарів	h, мм	Матеріали шарів	h, мм
Існуючий дорожній одяг(пісок - 300мм, щебінь – 200мм, чорний щебінь – 80мм, асфальтобетон – 50мм)	630	Існуючий дорожній одяг(пісок – 250мм, щебінь – 300мм, чорний щебінь – 60мм, асфальтобетон – 120мм)	730
Фрезування існ. покр. (h=50мм); Оптимальна щебенево-піщана суміш, оброблена цементом М-40; розлив біт.емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	160	Фрезування існ. покр.(h=50мм); розлив бітума 0,3л/м <sup>2</sup> ; вирівнювання АБ.ДР.Щ.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	50
«холодний ресайклінг»; розлив біт.емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	410	АБ.ПД.Кр.П.НП.ІІ по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	10
АБ.ПД.Кр.П.НП.ІІ по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	100	АБ.НШ.Кр.Щ.А.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	15
АБ.НШ.Кр.Щ.А.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	80	АБ.НШ.Кр.Щ.А.НП.І по ДСТУ Б В.2.7-119; розлив біт. емульсії 0,3л/м <sup>2</sup>	80
ЩМА-10 по ТУ У 45.2-В.2.7-03450778-204 на БМП	40	ЩМА-10 по ТУ У 45.2-В.2.7-03450778-204 на БМП	40

**Висновки**

1. Проектні рішення повинні базуватися на більш детальних результатах оцінки стану існуючої конструкції дорожнього одягу та ґрунтово-гідрогеологічних умов.
2. У випадку, коли виконання капітального ремонту передбачається здійснювати не відразу після завершення проектних робіт, необхідно здійснити детальний аналіз існуючого стану дорожнього одягу, що підлягає підсиленню і при необхідності внести корективи в проектне рішення перед початком виконання підрядних робіт.
3. Для підвищення довговічності і зменшення матеріалоємності при влаштуванні асфальтобетонних шарів підсилення рекомендується застосовувати асфальтобетони на основі бітумів, модифікованих полімерами, та армуючі синтетичні матеріали, а також в локальних місцях руйнувань необхідно повністю відновлювати несучу здатність існуючого дорожнього одягу.
4. Для розрахунку конструкцій дорожнього одягу необхідно використовувати достовірні вихідні дані з урахуванням статистичного розкиду товщин існуючого дорожнього одягу, властивостей ґрунту і дорожньо-будівельних матеріалів, в тому числі необхідно встановлювати розрахункові характеристики[1] матеріалів асфальтобетонних шарів підсилення безпосередньо для складів асфальтобетону, що запроектовані для даного об'єкту на складових, що будуть використовуватись під час виробництва асфальтобетонних сумішей.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. ВБН В.2.3-218-186-2004 Дорожній одяг нежорсткого типу // Укравтодор, 2004.
2. Гамеляк І. П. Основи забезпечення надійності конструкцій дорожнього одягу // Дис. ... докт. техн. наук. — Київ. — 2005, — 550 с.
3. Гамеляк І.П. та ін. Про сезонне обмеження руху на автомобільних дорогах / І.П. Гамеляк та ін. // Автошляховик України. — 2007. — №2, — С. 28-32.
4. ДБН В.2.3-4:2007 Автомобільні дороги. Частина І. Проектування. Частина ІІ. Будівництво // Мінрегіонбуд, 2007.
5. ДСТУ Б В.2.7-127:2006. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови. — К.: 2006.
6. ДСТУ Б.В.2.7-119-2003 Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній і аеродромний. Технічні умови.
7. Мозговой В.В., и др., Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд / В.В. Мозговой // Дорожная техника. — 2007. — С. 126-139.

8. Науково-технічний звіт інженерно-геологічних досліджень стану ґрунтів робочого шару земляного полотна на автомобільній дорозі (М-06) Київ — Чоп на ділянці км 323+000 — км 348+000 в Рівненській області / 1004-09-ІГ-НТЗ // Укрдипродор, 2009.
9. Ольховий Б.Ю. Направлене підвищення довговічності конструкцій дорожнього одягу за рахунок раціонального використання матеріалів і технологій при капітальному ремонті автомобільної дороги на обході м. Рівне / Б.Ю.Ольховий / Магістерська робота. — НТУ — 2009. — С. 179.
10. Радовский Б.С. Проблемы механики дорожно-строительных материалов и дорожных одежд / Б.С.Радовский — К.: ООО "ПолиграфКонсалтинг", 2003. — 240 с.
11. Ремонт автомобильной дороги М06 Киев-Чоп. Контракт 2, км 322+000 — км 348+000. Тендерная документация. Том IV. Работы. Часть 1 — дорожные работы // Укрдипродор, июль 2007.
12. Ремонт автомобильной дороги М06 Киев-Чоп. Контракт 2, км 322+000 — км 348+000. Отчет об исследовании дорожной одежды (км 323+138 - км 333+685) // АЗЕРКОРПУ, отдел контроля качества, 10.03.2009.

**Б. Ю. ОЛЬХОВОЙ, А. Н. КУЦМАН, А. В. ПРУДКИЙ, В. В. МОЗГОВОЙ**  
**ПРОЕКТИРОВАНИЕ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СЛОЕВ УСИЛЕНИЯ ПРИ**  
**КАПИТАЛЬНОМ РЕМОНТЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ С УЧЕТОМ**  
**СУЩЕСТВУЮЩЕГО СОСТОЯНИЯ ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ**  
Национальный транспортный университет

В статье рассмотрено влияние существующего состояния дорожной одежды непосредственно перед началом капитального ремонта на определение вида материала и толщины слоев усиления. Приведены результаты исследований прочности асфальтобетонных слоев усиления.  
**асфальтобетонные слои усиления, капитальный ремонт дорожной одежды, основные виды разрушений, критерии предельного состояния расчета конструкций дорожной одежды**

**B. YU. OLKHOVYY, O. M. KUTSMAN, O. V. PRUDKVI, V. V. MOZGOVIY**  
**ASPHALT CONCRETE LAYERS DESIGNING OF STRENGTHENING AT THE**  
**CAPITAL REPAIR OF HIGHWAYS TAKING INTO ACCOUNT THE EXISTENT STATE**  
**OF ROAD COVERING**  
National Transport University, Kiev

The article examines the influence of the existed state of road covering just before capital repairing to determine material's type and thickness of asphalt concrete of reinforcement layers. It is shown the results, of research the real state of read cokering and asphalt concrete layers of reinforcement.  
**criteria of boundary state of calculation of road covering structures**

**Ольховий Богдан Юрійович** — аспірант кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: дослідження довговічності дорожньо-будівельних матеріалів.

**Куцман Олександр Михайлович** — науковий співробітник кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: дослідження довговічності дорожньо-будівельних матеріалів.

**Прудкий Олександр Вікторович** — науковий співробітник кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: дослідження довговічності дорожньо-будівельних матеріалів.

**Мозговий Володимир Васильович** — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: механіка дорожньо-будівельних матеріалів і конструкцій дорожніх одягів.

**Ольховый Богдан Юрьевич** — аспирант кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: исследование долговечности дорожно-строительных материалов.

**Куцман Александр Михайлович** — научный сотрудник кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: исследование долговечности дорожно-строительных материалов.

**Прудкий Александр Викторович** — научный сотрудник кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: исследование долговечности дорожно-строительных материалов.

**Мозговой Владимир Васильевич** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: механика дорожно-строительных материалов и конструкций дорожных одежд.

**Olkhovyy Bohdan Yuriyovych** — a post graduate student of "Road Building Materials and Chemistry" Chair of National Transport University. Science interests: road research of building materials lasting.

**Kutsman Oleksandr Mykhaylovych** — scientific felon of the "Road-Building Materials and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: road research of building materials lasting.

**Prudkvi Oleksandr Viktorovych** — scientific felon the "Road Building Materials and Chemistry" Chair of National Transport University. Science interests: research of road building materials lasting.

**Mozgoviy Volodymyr Vasil'evych** — doctor of Science, professor, Head the "Road-Building Materials and Chemistry" Chair of National Transport University. Scientific interests: mechanics of road materials and structures of road coverings.



УДК 691.32:620.19

**С. И. ЧУРСИН, В. Г. ВЕШНЕВСКАЯ**

Донбасская национальная академия архитектуры и строительства

## **КОРРОЗИОННАЯ МОРОЗОСТОЙКОСТЬ БЕТОНА В ИЗМЕНЯЕМЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ**

Дан анализ факторов, наиболее существенно влияющих на долговечность железобетонных конструкций, предложен механизм разрушения структуры бетона за счет одновременного действия двух факторов - температуры и раствора соли хлористого натрия в режиме замораживания и оттаивания. Дана оценка агрессивности соляных растворов, их концентраций и определена направленность этих процессов на примере разрушения структуры бетона бордюрных камней. Приведены результаты лабораторных исследований коррозии цементных бетонов, эксплуатируемых в зимних условиях при повышенном содержании хлористого натрия. Даны рекомендации по защите бетонов от соляной агрессии.

**агрессивность среды, температура, структурная прочность бетона условия эксплуатации, эффективность защиты бетона, долговечность, набухание и усадка, трещинообразование, поверхностные явления**

В соответствии со СНиП 2.03.11-85 среды по степени агрессивности подразделяются на агрессивные, слабоагрессивные и сильноагрессивные. Оценка степени агрессивности среды осуществляется в зависимости от вида агрессивных веществ, их концентрации и влажности окружающего воздуха, а также от плотности структуры бетона.

В зависимости от условий эксплуатации бетонных и железобетонных изделий и конструкций определяется их долговечность. Факторами влияния являются: влажность, температура, степень агрессивности сред, эффективность защитных мероприятий.

Пористость бетона, состав и структура новообразований, степень структурирования оказывают существенное влияние на процесс коррозии. Характерные особенности коррозии цементных бетонов в зависимости от вида и концентрации агрессивного вещества достаточно известны и хорошо изучены.

Как известно, к наиболее агрессивным веществам относятся соли  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ , с концентрацией от 1% и выше. Интенсивность процесса разрушения и концентрация связаны прямо пропорционально. Чем выше концентрация агрессивной среды, тем интенсивнее процесс разрушения.

К слабоагрессивным веществам относятся соли:  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  и другие вещества с концентрацией от 5% (до 5-20 мг/м<sup>3</sup>). Степень воздействия агрессивных сред на бетон, как правило, определяется: видом и концентрацией газов, растворимостью газов в воде, влажностью и температурной — для газов; наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхностных слоев конструкции — для жидкостей.

Известно, что бетон как капиллярно-пористое тело способен поглощать воду. Скорость и интенсивность поглощения зависит от состояния капилляров и пор (микротрещины, микрокапилляры, закрытые и открытые поры и др.). При положительной температуре процесс водопоглощения и водоудаления также связаны с процессами, некоторыми изменениями строения новообразований, а именно изменением степени обводненности минералов, сопровождающихся набуханием и усадкой.

Степень и темп обводнения (набухания) вызывает внутренние напряжения, которые приводят к расширению вначале в поверхностных слоях. Это приводит к образованию трещин и микротрещин по направлению "от поверхности в глубину". При высушивании вектор направленности процесса

обращен в противоположную сторону.

Повторное и циклическое действие, как правило, приводит к развитию трещин по длине и в дальнейшем по ширине, т.е. чем интенсивнее процесс высушивания и увлажнения, тем большее количество параллельных трещин появляется, причем во взаимно перпендикулярном направлении.

Предположительно, наиболее мощным разрушительным фактором является изменение температуры в диапазоне от  $-10...16$  до  $+5...10^0$  С (особенно при регулярном переходе через температуру  $0^0$  С). Изменяемая температура приводит к линейным изменениям. Так, при снижении температуры возникает растяжение поверхностных слоев по сравнению с глубинными, что приводит к появлению или раскрытию трещин. Чем интенсивнее процесс снижения температуры, тем выше уровень напряжения растяжения, т.е. система сил действует примерно так же, как и при высушивании.

При снижении температуры ниже  $0^0$  С происходит процесс замерзания воды в порах и капиллярах, причем напряжения при льдообразовании распространяется во все стороны (удлиняет образовавшиеся трещины, как вдоль, так и поперек).

При оттаивании наблюдается процесс снижения напряжений в бетоне вследствие повышения температуры и соответственного расширения. Циклическое воздействие температурно-влажностных факторов постепенно снижает уровень напряжений в поверхностных слоях вследствие появившихся трещин. В дальнейшем процесс растрескивания бетона распространяется вглубь.

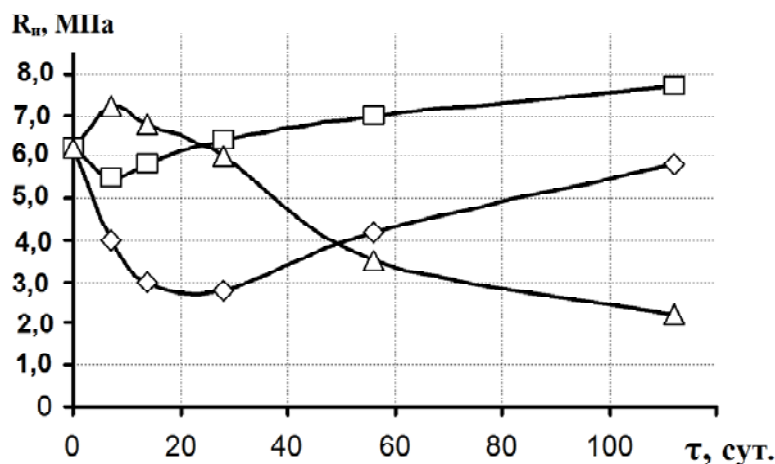
Таким образом, в начальной стадии замерзания при снижении температуры происходит расширение трещины за счет линейных температурных деформаций, влага попадает в нее, затем при достижении максимального насыщения происходит следующий процесс — набухание, что приводит к защемлению верха трещины. По мере продвижения зоны набухания вглубь вода в трещине под давлением создает растягивающие напряжения и движется во всех направлениях (механизм процесса переноса влаги похож на насос, который закачивает воду вовнутрь).

Явления, происходящие в неизменяемых агрессивных условиях, как правило, имеют также определенную направленность в зависимости от степени агрессии, сложившейся структуры цементного камня, концентрации агрессивного вещества, времени твердения.

В цементных системах, где преимущественными гидратными новообразованиями являются сложные алюминаты и алюмосиликаты кальция, процессы разрушения происходят по схеме, представленной на рис. 1.

Как показано на рис. 1, коррозия цементных систем происходит преимущественно за счет обменных процессов по типу коррозии третьего вида. В результате взаимодействия агрессивного вещества со структурированными алюмосиликатами, алюминатами и др. новообразованиями продукты обмена создают повышенное давление, приводящее к возрастанию напряжения и, в конечном итоге, к разрушению. В то же время контрольные образцы вначале несколько (незначительно) снижают прочность, а затем плавно ее повышают.

Фактически коррозия цемента в 5% растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отсутствует, что свидетельствует о стойкости структуры новообразований в стабильных температурно-влажностных условиях. Примерно аналогично ведет себя бетон в растворах солей — сернокислого натрия и хлористого натрия, при этом



**Рисунок 1** — Изменение прочности при изгибе в течение времени образцов бетона в агрессивных растворах.

Условные обозначения: □ — вода, ◇ —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Δ —  $\text{MgSO}_4$ .

названные соли не проявляют особой агрессии.

Однако при изменении условий, а именно температуры и влажности, оказались возможными проявления очень высокого уровня агрессивных воздействий среды по отношению к бетону. Это проявилось в полной мере при контакте хлористого натрия с бетоном в присутствии влаги, а именно влаги в виде воды и снега при колебании температуры от +5 до -10° С.

В качестве железобетонных конструкций, которые подвергались разрушительному воздействию хлористого натрия, были бордюрные камни, изготовленные в летне-осенний период, имели достаточные показатели прочности, водопоглощения и другие характеристики и полностью соответствовали требованиям ГОСТа 88 256 90 "Бортовые камни. Общие требования". Характеристика образцов бетона приведена в таблице.

Относительно эффективности работы солевых составов, согласно инструкции по зимнему содержанию городских автомобильных дорог, следует отметить, что при использовании NaCl при концентрации соли до 30% обеспечивается максимальная температура до минус 19° С. При использовании раствора хлористого магния диапазон температуры использования снижается до минус 40° С.

Таким образом, как версию можно предположить, что при увеличении количества соли процесс разрушения существенно ускоряется, и хлористый натрий (NaCl) становится весьма агрессивным веществом.

С целью подтверждения версии об агрессивности соли (NaCl) были проведены исследования долговечности бетона и железобетона из натуральных образцов бордюрных камней. Также целью было подтверждение предположения о существенном влиянии температуры, особенно при переходе через "0" в диапазоне температур от +5 до -10° С.

Для решения этой задачи были отобраны несколько серий образцов, которые подвергались воздействиям соли NaCl различной концентрации: 50, 100 и 200 г/м². При этом контролировались условия содержания образцов, которые соответствовали реальным, а именно: замораживание до температуры -10° С и оттаивание до +5° С, т.е. имитировались зимние погодные условия.

Наблюдения за состоянием образцов бетона показали, что при концентрации соли NaCl 50 г/м² поверхность не имеет видимых повреждений за весь период испытаний. Однако при повышенном расходе соли (100 и особенно 200 г/м²) разрушение поверхности начинается уже на 7 сутки. Отслаивание бетона по поверхности составляет порядка 0,5-0,8 мм, т.е. легко оставляет след при царапании острым металлическим предметом. На 14 сутки наблюдения характер поверхностного разрушения стал очевиден, оголился заполнитель и глубина нарушения структуры достигла 5-7 мм, а возможно, и существенно большей. Потеря прочности составила более 40%.

Приведенные данные свидетельствуют о резком снижении прочностных показателей и потере внешнего вида, что косвенно указывает на значительную разрушительную силу соляного раствора хлористого натрия.

Как свидетельствует "Инструкция по зимнему содержанию городских дорог", норма расхода образивно-соляной смеси должна составлять от 100 до 400 г/м² или 0,1 — 0,4 м³ на 1000 м² покрытия. Рекомендованные нормы на количество соли (в пересчете на хлористый натрий) строго ограничены и не должны превышать 45 г/м², и при этом обеспечивается достаточная эффективность, а именно максимальная температура эксплуатации достигает минус 19° С и размораживание происходит при концентрации раствора не более 23%.

Проведенные исследования подтвердили предположение о том, что изменяемые температурно-влажностные условия и повышенные концентрации соли хлористого натрия не обеспечивают

Таблица — Характеристика бетона бортовых камней

№ п/п	Проектный класс бетона конструкции	Средняя плотность бетона, кг/м³	Водопоглощение, %	Показатель прочности бетона неразрушающим методом, МПа	Предел прочности при сжатии бетона вырубки, МПа
	В-30	2475	2,3	42,0	35,0
	В-30	2410	3,7	36,0	25,5
	В-30	2430	3,3	41,0	27,0

требуемую долговечность бетона. Агрессивность раствора хлористого натрия особенно проявляется при высоких его концентрациях, что очевидно связано с повышенной проникающей способностью, соответственно, высокой реакционной способностью, что и приводит к разрушению бетона.

**Вывод.** Агрессивность раствора хлористого натрия при повышенном его количестве приводит к быстротечному разрушению бетона вне зависимости от его начальной прочности. Учитывая, что все процессы взаимодействия в системе "бетон — соляной раствор — температурно-влажностные условия" начинаются с поверхности, следует предусматривать ее защиту, а именно обработку гидрофобными веществами. Также следует исключать длительный контакт бетона с соляными растворами, реагирующими в условиях изменения температур в диапазоне от +5°С до -10°С.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.П. Эксплуатация автомобильных дорог и организация дорожного движения./ А.П. Васильев, В.М. Сиденко. — М.: Транспорт, 1990. — 304 с.
2. Пашенко А.А. Гидрофобизация/ Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайличенко А.Н., и др. — Киев: Наук. думка, 1973. — 345 с.
3. Чурсин С.И. Влияние гидрофобизации бетона на его долговечность // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. — 2006-5 (61). — С. 139-141.
4. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты./В.М.Москвин, Ф.М.Иванов, С.Н.Алексеев, Е.А.Гузев // М.: Стройиздат, 1980. — 536 с.
5. Гоц. В.І. Бетони і бетонні розчини: Підручник. / В.І. Гоц. — К.: ТОВ УВПК ЕксОб, К.: КНУБА, 2003. — 472 с.

## С. І. ЧУРСИН, В. Г. ВЕШНЕВСЬКА КОРОЗИЙНА МОРОЗОСТІЙКІСТЬ БЕТОНУ В ЗМІННИХ УМОВАХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КОНСТРУКЦІЙ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Приведено аналіз факторів, що найбільш істотно впливають на довговічність залізобетонних конструкцій, запропоновано механізм руйнування структури бетону за рахунок одночасної дії двох факторів - температури і розчину солі хлористого натрію в режимі заморожування і відтавання. Дана оцінка агресивності соляних розчинів, їх концентрацій і визначена спрямованість цих процесів на прикладі руйнування структури бетону бордюрних каменів. Приведені результати лабораторних досліджень корозії цементних бетонів, експлуатованих в зимових умовах при підвищеному вмісті хлористого натрію. Дані рекомендації з захисту бетонів від соляної агресії.

**агресивність середовища, температура, структурна міцність бетону умови експлуатації, ефективність захисту бетону, довговічність, набухання і усадка, тріщиноутворення, поверхневі явища**

## S. I. CHURSIN, V. G. VECHEVSKA CORROSIVE FROST-RESISTANCE OF CONCRETE IN THE CHANGEABLE OPERATION CONDITIONS OF CONSTRUCTIONS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The analysis of factors of more essentially influencing on the if reinforced-concrete constructions the mechanism of concrete is offered structure destruction simultaneous action of two at the expense of factors: temperature and solution of salt of sodium chloride in the mode of freezing and thawing. Estimation of aggressiveness of hydrochloride solutions is given, their concentrations and the orientation of these processes is determined on the example of structure destruction of concrete of curb stone. The results of laboratory researches of cement concretes corrosion in winter exploited conditions at high protection hydrochloric aggression has been represent.

**the aggressiveness of medium temperature, structural durability of concrete, exploitation conditions, efficiency of concrete, protection, lasting swelling and shrinkage, crack formation surface phenomena**

**Чурсін Сергій Іванович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: переробка техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Вишневська Вікторія Геннадіївна** — кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: переробка техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Чурсин Сергей Иванович** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: переработка техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Вешневская Виктория Геннадиевна** — кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: переработка сырья в компоненты композиционных материалов.

**Chursin Sergey Ivanovych** — candidate of engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific treatment of technogenous raw material in the components of composition materials.

**Vechnevskaya Victoriya Genadievna** — candidate of engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: treatment of technogenous raw material in the components of composition materials.

УДК 547.521.68

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ, Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 И $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 В СМЕСЯХ РЕЗОРЦИНА С ПИРОКАТЕХИНОМ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

В работе представлены схемы переходов молекул  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 из разупорядоченного состояния жидкой фазы в упорядоченное кристаллическое состояние для резорцина, пирокатехина и их сплавов при кристаллизации. Изучены межмолекулярные взаимодействия в смесях резорцина с пирокатехином в конденсированном состоянии. Разработана модель нуклеофильной водородной связи типа  $C-H...O$  между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3. Данная модель основана на одном из основных видов образования водородных связей — на диполь — дипольном взаимодействии между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2, между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 в соответствующих индивидуальных веществах и между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 в смесях резорцина и пирокатехина. Эти связи наряду с электрофильными водородными связями  $O-H...O$  ответственны за характер кристаллизации, рост переохлаждений и вязкости за счет кластеризации молекул.

**резорцин, пирокатехин, водородная связь, переохлаждения, кристаллизация, кластеризация**

Двухатомные фенолы существуют в виде различных изомеров: *o*-диоксибензол (пирокатехин), *m*-диоксибензол (резорцин) и *p*-диоксибензол (гидрохинон) [1]. Они содержат по две гидроксильные группы, связанные с атомами углерода бензольного ядра. Смеси этих ароматических соединений находят широкое применение в производстве красителей смол, ингибиторов полимеризации, фенопластов, лекарственных препаратов и пр. Поэтому представляет интерес изучение взаимодействия данных смесей в конденсированном состоянии на молекулярном уровне. В данной работе рассмотрена система резорцин — пирокатехин.

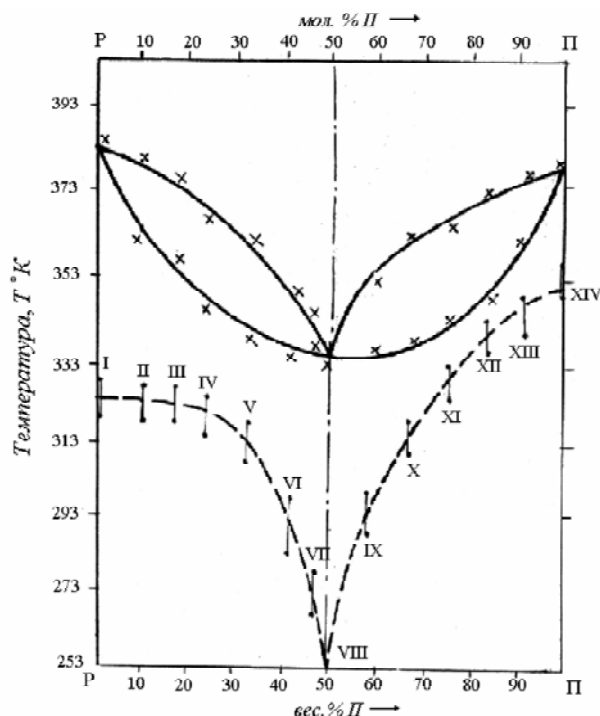
Диаграмма состояния резорцин — пирокатехин (рис. 1) с метастабильными областями представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, с сходящимися (при 50 вес. % компонентов) линиями ликвидус и солидус [2-3].

Из расплавленного состояния пирокатехин затвердевает в виде кристаллов моноклинной модификации с параметрами  $a = 1.094$ ,  $b = 0.551$ ,  $c = 1.007$  нм, а резорцин в виде  $\beta$  — модификации с параметрами  $a = 0.818$ ,  $b = 0.560$ ,  $c = 1.257$  нм [4]. Считается, что между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 у пирокатехина и молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 у резорцина устанавливаются электрофильные водородные связи  $O-H...O$  [6] мостикового типа, показанные на рис. 2.

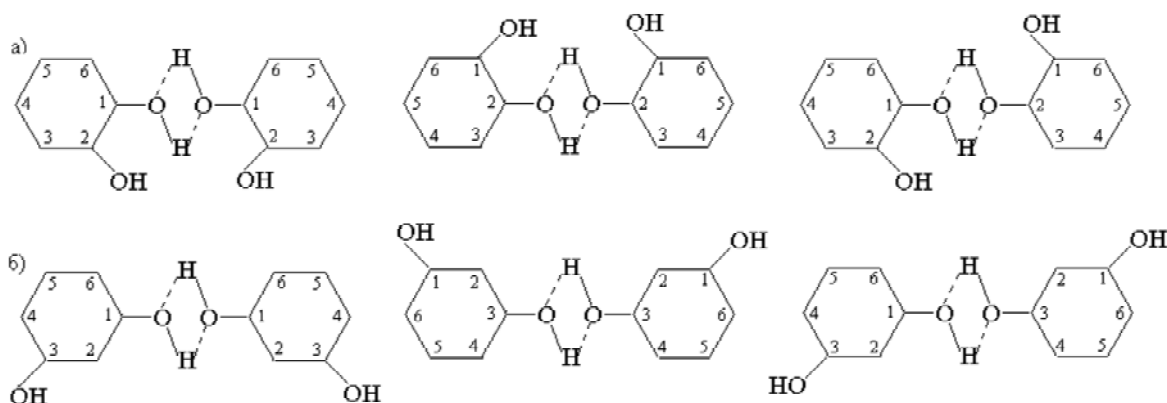
Схематически переход из разупорядоченного расположения молекул жидкой фазы в упорядоченное кристаллическое состояние можно изобразить в виде рис. 3 для резорцина [5] и рис. 4 для пирокатехина.

В смесях пирокатехина с резорцином возможно образование смешанных водородных связей в переохлажденном расплаве между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 (рис. 5), а при кристаллизации раствора богатого молекулами одного из компонентов в его структуру могут вклиниваться молекулы второго компонента (рис. 6).

Схемы расположения молекул, изображенные на рис. 3-6, основаны на классических представлениях о структурах жидкой и кристаллической фазах [4, 6] и механизмах образования водородных связей типа  $O-H...O$ . Вместе с тем поведение физических переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^-$  в системе резорцин —



**Рисунок 1** — Диаграмма состояния резорцин — пирокатехин, построенная по экспериментальным точкам  $T_L$  и  $T_S$  (крестики). Пунктирными линиями обозначены границы метастабильной области относительно линии ликвидус.

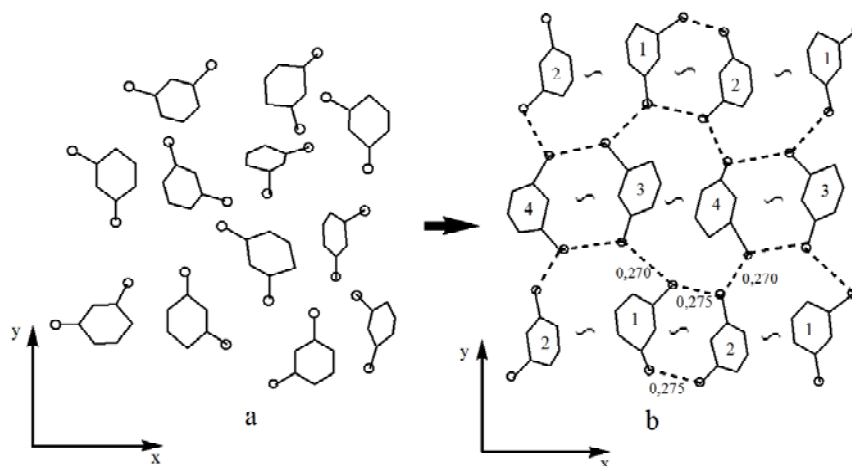


**Рисунок 2** — Варианты мостиковых водородных связей типа  $O-H...O$  у пирокатехина (а) и резорцина (б) при формировании ближнего порядка.

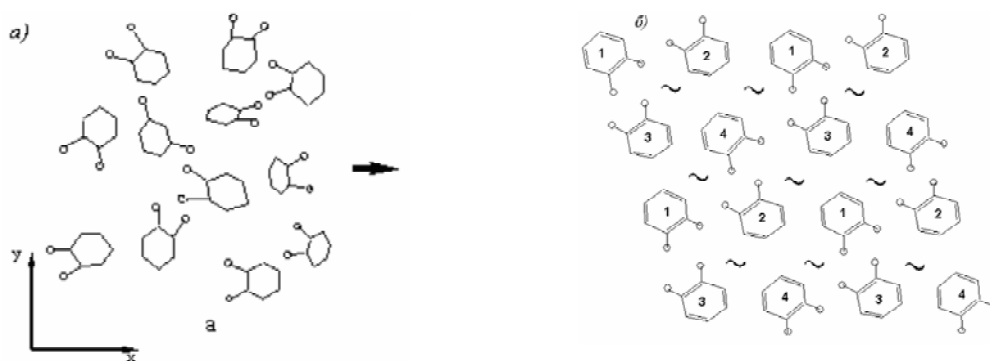
пирокатехин и более детальное изучение взаимодействия молекул  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 объясняется формированием и других типов водородных связей.

При одновременном участии гидроксильных групп  $OH$  в образовании внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей для формирования собственного кристалла и смешанной кластеризации молекул  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 с молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 довольно большая нагрузка падает на водородную связь  $O-H...O$ . Например, для чистого резорцина (рис. 3) молекула 1 в плоскости  $xz$  должна образовывать уже две водородные ближние связи с молекулами 3 и 4 и одну дальнюю с молекулой 2. Если же учесть третье направление  $z$  в кристалле резорцина, то в объеме число связей  $O-H...O$  должно быть еще больше (рис. 7).

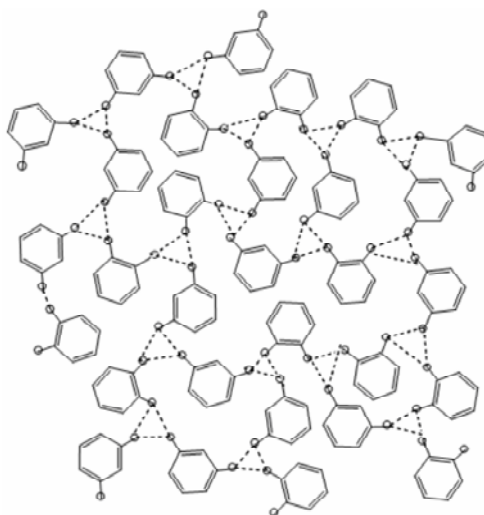
Действительно, судя по рис. 7, а также структурным характеристикам резорцина и пирокатехина, приведенным в таблице 1, с одной молекулой в пределах одной элементарной ячейки и ближайших к ней в пространственной структуре могут взаимодействовать (быть связанными) от 12 до 20 молекул. Число водородных связей на одну гидроксильную группу одной молекулы при этом будет от 6 до 10. Учитывая анизотропию, неравенство параметров решеток  $a \neq b \neq c$ , ориентацию молекул



**Рисунок 3** — Схематическое изображение перехода молекул резорцина из жидкого (а) в кристаллическое (б) состояние, за счет налаживания водородных связей. Пунктирными линиями показаны длины водородных связей  $O-H...O$ .



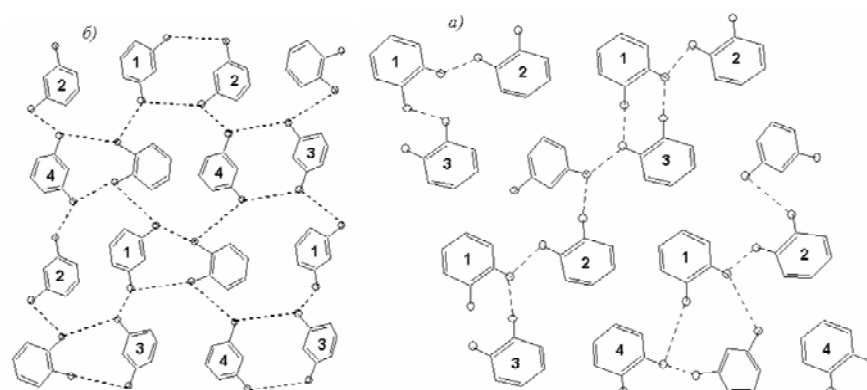
**Рисунок 4** — Схема перехода молекул пирокатехина из жидкого (а) в кристаллическое (б) состояние.



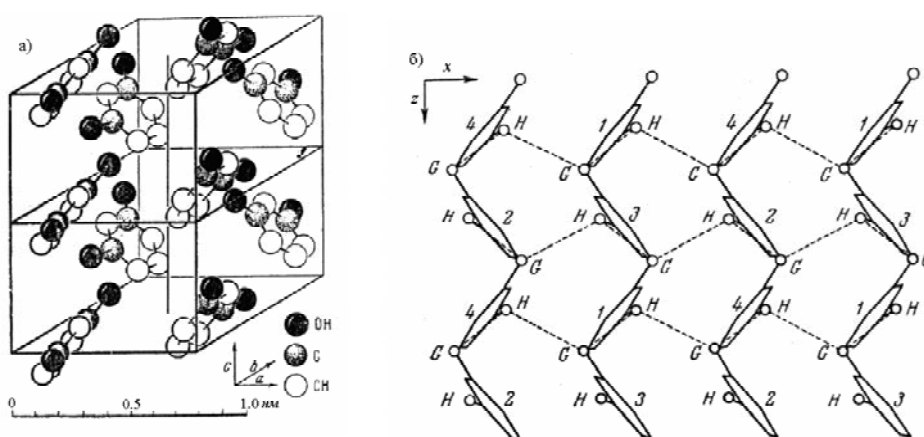
**Рисунок 5** — Схема образования смешанных водородных связей между молекулами  $C_6H_4(OH)_2-1,2$  и  $C_6H_4(OH)_2-1,3$ .

вдоль различных кристаллографических плоскостей, можно сделать вывод о разных энергиях связей между соседними молекулами. Поэтому возможно, что кроме водородной связи типа  $O-H...O$ , в конденсированном состоянии, должны участвовать и другие типы водородных связей, образующих кристаллический каркас этих веществ.





**Рисунок 6** — Иллюстрация расположения молекул пирокатехина (а) с примесями резорцина и резорцина (б) с примесями пирокатехина в кристаллическом состоянии.



**Рисунок 7** — Кристаллическая решетка резорцина. Расположение молекул в кристалле  $\beta$  — формы (а). Проекция  $\beta$  — резорцина на плоскость  $xz$  (б) [5].

**Таблица 1** — Структурные характеристики молекул и кристаллических решеток резорцина и пирокатехина: параметры решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ , координационное число  $Z$ , число  $Z^*$  связей молекулы с соседними [5]

Химическая формула	Структура молекулы	Параметры кристаллической решетки					$Z$	$Z^*$
		Тип решетки	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\beta$		
$C_6H_4(OH)_2$ -1,3		ромбическая	0.791	1.257	0.550	$90^\circ$	4	20
$C_6H_4(OH)_2$ -1,2		моноклинная	1.094	0.551	1.007	$119^\circ$	2	20

Природа водородных связей носит либо донорно — акцепторный характер, либо характер диполь — дипольного взаимодействия [7]. Если преобладает диполь — дипольное взаимодействие, то роль водородных связей  $O-H...O$  уменьшается. Рассмотрим варианты диполь — дипольного взаимодействия между молекулами пирокатехина  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 между собой, молекулами резорцина

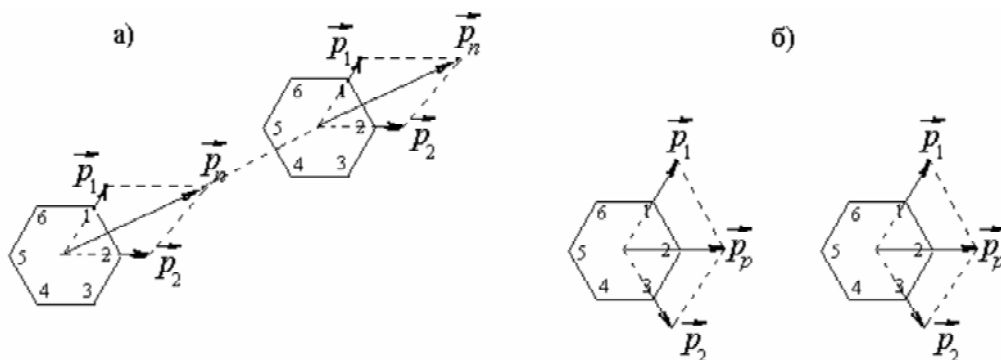


Рисунок 8 — Диполь — дипольная ориентация двух молекул пирокатехина (а) и резорцина (б).

$C_6H_4(OH)_2$ -1,3 между собой и между молекулами  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3, считая подобное взаимодействие преобладающим. Для наглядности пронумеруем вершины бензольного ядра цифрами 1-6. Нумерацию будем вести по часовой стрелке. Для молекул пирокатехина схема диполь — дипольной ориентации двух соседних молекул показана на рис. 8а, а для резорцина — на рис. 8б.

Если считать дипольные моменты гидроксильных  $OH$  в орто- положениях у пирокатехина и в мета-положениях у резорцина одинаковыми ( $p_1 = p_2 = p_3$ ), то дипольный момент пирокатехина  $p_n = p_1\sqrt{3} \approx 2,16D$ , т.е.  $p_1 \approx 1,5D$ , а для резорцина  $p_p = p_1 \approx 1,5D$ , где  $D = 3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Диполь — дипольная ориентация молекул пирокатехина друг с другом отдаляет водородные  $O-H...O$  связи 1-1 и 2-2, а у резорцина — связи 1-1 и 3-3. Схемы диполь — дипольной ориентации на рис. 8 не согласуются с мостиковыми водородными связями 1-1, 2-2 и 1-2 для пирокатехина и связями 1-1, 3-3, 1-3, показанными на рис. 2.

Вследствие полярности связей  $O-H$  и наличия неподеленных пар электронов на атоме кислорода, последние притягиваются шестизлектронным облаком бензольного кольца, из-за чего связи  $O-H$  еще сильнее поляризуются. В ароматическом кольце нарушается симметричность электронного облака, это делает наиболее реакционноспособными связи  $C-H$ . Так, реакционная способность резорцина в результате совпадения активности орто- и пара- мест ядра при  $\sigma - \pi$  и  $p - \pi$  сопряжении в положениях 2, 4, 6, а у пирокатехина в положениях 3, 6 и 4, 5 выше, чем фенола, имеющего один гидроксил  $OH$  в положении 1. Если показать расположение атомов  $C, H, O$  по направлению дипольных моментов для соседних молекул пирокатехина (рис. 9) и резорцина (рис. 10), то можно обнаружить еще один вид водородной связи между положениями 5-1, 4-2 в первом случае и 6-1, 4-3 во втором. Нелишне отметить, что именно в мета- положениях усиливается нуклеофильное замещение в молекулах пирокатехина и пара- положениях в молекулах резорцина [8]. Кроме того, подобная связь прослеживается и в структуре этого вещества при проектировании решетки на плоскость  $xz$ .

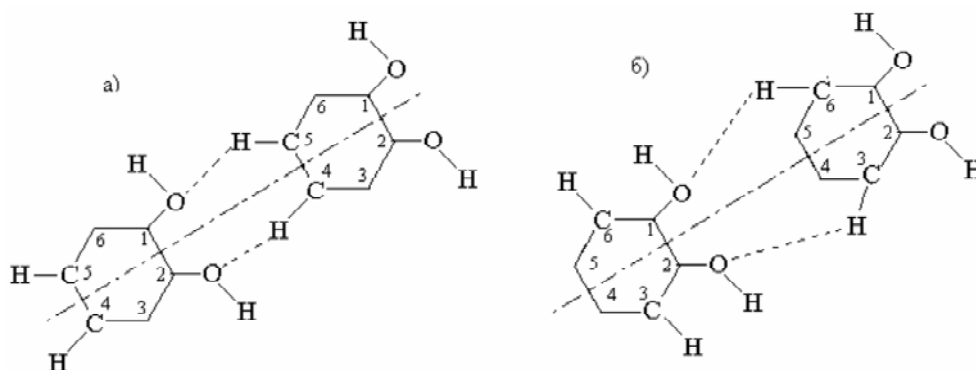
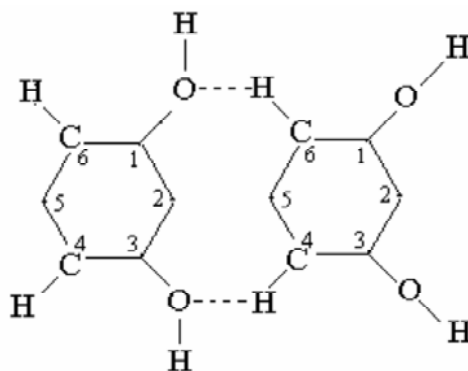
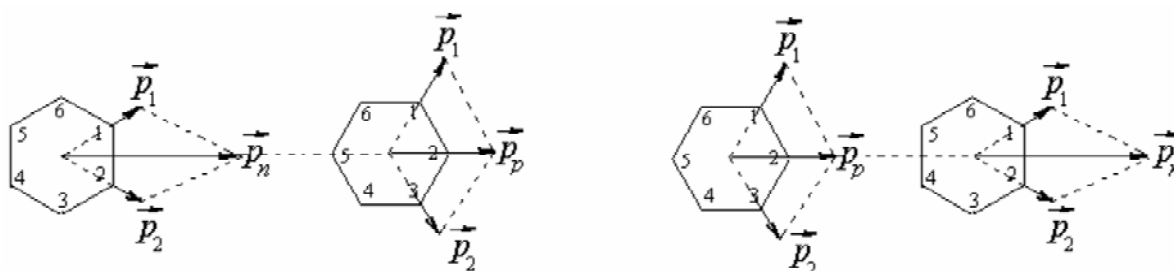


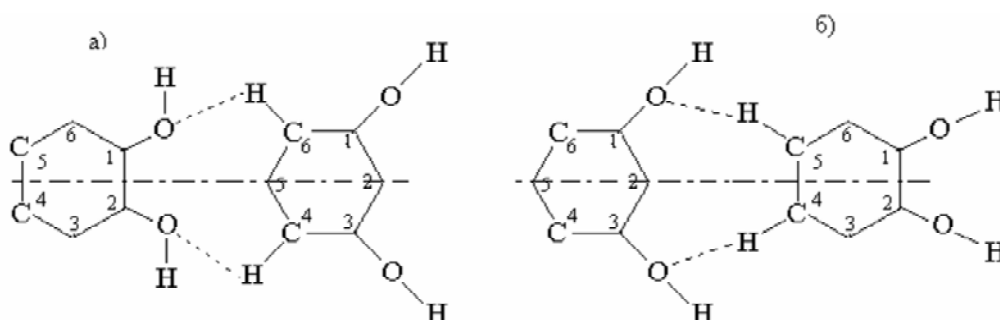
Рисунок 9 — Возможные нуклеофильные водородные связи  $C-H...O$  между молекулами пирокатехина: а)  $C(5)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(2)$ ; б)  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(3)-H...O(2)$ .



**Рисунок 10** — Возможные нуклеофильные водородные связи  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(3)$  между молекулами резорцина.



**Рисунок 11** — Диполь — дипольная ориентация молекул пирокатехина и резорцина друг относительно друга.



**Рисунок 12** — Варианты нуклеофильных водородных связей между молекулами пирокатехина  $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и резорцина  $C_6H_4(OH)_2$ -1,3: а) связи  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(2)$ , б) связи  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(3)$ .

Нуклеофильные связи в молекулах пирокатехина условно можно обозначить в виде  $C(5)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(2)$ , либо  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(3)-H...O(2)$ , для резорцина  $C(6)-H...O(1)$  и  $C(4)-H...O(3)$ . Возможен вариант взаимодействия водородов  $OH$ -групп с бензольным ядром. Сочетание электрофильных и нуклеофильных связей снимает "связочную" нагрузку на первых. К сожалению, в литературе отсутствуют энергетические характеристики этих связей конкретно для резорцина и пирокатехина, и трудно сказать какая из них является более прочной. На основании многочисленных примеров Ч. Коулсон [9] приводит средние значения энергий водородных связей для разных веществ: для связи типа  $O-H...O$  она составляет 3-7 ккал/моль, а для связи  $C-H...O$  ~ 2.6 ккал/моль.

При встрече молекулы пирокатехина с молекулой резорцина их диполь — дипольное орто — мета взаимодействие можно представить в виде рис. 10, а соответствующие нуклеофильные водородные связи типа  $C-H...O$  в виде рис. 11.

Из рис. 8-12 следует, что диполь — дипольное взаимодействие и нуклеофильные водородные связи способствуют упорядочению структуры отдельных веществ, и наоборот, мешают этому процессу при соединении разнородных молекул. Очевидно, что комбинированные электрофильные  $O-H...O$  и

нуклеофильные  $C-H...O$  водородные связи могут привести к кластеризации и комплексообразованию типа  $[C_6H_4(OH)_{2-1,2}]_n \cdot [C_6H_4(OH)_{2-1,3}]_m$ . В данном случае очевидна причина роста вязкости раствора, содержащего подобные комплексы, затруднения процесса кристаллизации и расширения зоны метастабильного состояния в системе резорцин — пирокатехин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. — М.: Высшая школа, 1968. — 512 с.
2. Постников В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ // Дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. — Макеевка. ДонНАСА. — 2005. — 221 с.
3. Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В. Построение диаграммы состояния резорцин — пирокатехин с метастабильными областями // Журнал органической химии. — 2010. (В печати)
4. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
5. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. — М.: АН СССР, 1955. — 465 с.
6. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. — М.: Мет., 1982. — 648 с.
7. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 368 с.
8. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. — М.: Химия, 1974. — 395 с.
9. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — 369 с.

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ, Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА  
 ВОДНЕВІ ЗВ'ЯЗКИ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  ТА  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  В  
 СУМІШАХ РЕЗОРЦИНУ З ПІРОКАТЕХІНОМ В КОНДЕНСОВАНОМУ СТАНІ  
 Донбаська національна академія будівництва і архітектури

В роботі представлені схеми переходів молекул  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  і  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  з разупорядоченого стану рідкої фази в порядковий кристалічний стан для резорцину, пірокатехіну та їх сплавів при кристалізації. Розглянуті міжмолекулярні взаємодії в сумішах резорцину з пірокатехіном в конденсованому стані. Розроблена модель нуклеофільного водневого зв'язку за типом  $C-H...O$  між молекулами  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  та  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$ . Ця модель оснований на одному з головних видів утворення водневих зв'язків — на диполь — дипольній взаємодії між молекулами  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$ , між молекулами  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  в відповідних самостійних речовинах та між молекулами  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  і  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  в сумішах резорцину і пірокатехіну. Ці зв'язки, як і електрофільні за типом  $O-H...O$ , відповідні за характер кристалізації, зростання переохолодження та в'язкості за рахунок кластеризації молекул.  
**резорцин, пірокатехін, водневий зв'язок, переохолодження, кристалізація, кластеризація**

V. D. ALEKSANDROV, N. V. SCHEBETOVSKAYA  
 HYDROGEN LINKS BETWEEN MOLECULES  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  AND  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  IN  
 MIXTURE OF RESORCIN WITH PYROCATECHOL IN THE CONDENSED  
 CONDITION

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

There were represented schemes of molecule transferring  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  and  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  liquid from state into the regulation crystalline slate for resorcline, catechin and their alloys at crystallization. There were studied intermolecular interactions in mixtures resorcline with pyrocatechine in the condensed state. The model nuclein hydrogen link of type  $C-H...O$  between molecules  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  and  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$ . The given model is based on one of main forms of hydrogen links formation on a dipole — dipole interaction between molecules  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$ , between molecules  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  in corresponding individual substances and between molecules  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  and  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  in mixture of resorcline and pyrocatechine. These links equally to electronic hydrogen links  $O-H...O$  at the expense of crystallization of molecules.  
**resorcline, pyrocatechine, hydrogen link, overcooling, crystallization, clusterization**

**Александров Валерій Дмитрович** — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри "Фізики та фізичного матеріалознавства" Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Академік академії наук Вищої школи України, Міжнародний експерт в галузі фізики та хімії кристалів (США). Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, зросту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з напередзаданою структурою та властивостями.

**Щебетовська Наталія Віталіївна** — аспірант кафедри "Фізики та фізичного матеріалознавства" Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, зросту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з напередзаданою структурою та властивостями.

**Александров Валерий Дмитриевич** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой "Физики и физического материаловедения" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Академик академии наук Высшей школы Украины, Международный эксперт в области физики и химии кристаллического вещества (США). Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с напередзаданной структурой и свойствами.

**Щебетовская Наталья Витальевна** — аспирант кафедры "Физики и физического материаловедения" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с напередзаданной структурой и свойствами.

**Aleksandrov Valery Dmytrovych** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the "Physics and Physical Materials Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Academician of the Academy of Sciences of Higher School of Ukraine, an International expert in the field of physics and chemistry of crystal substances (the USA). Scientific interests: researches into physical and chemical bases of kinetics of substance crystallization processes germ formation crystal growth, mass crystallization for obtaining materials with given structure and properties.

**Schebetovs'ka Nataliya Vitalivna** — a post-graduate student of the "Physics and Physical Materials Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: researches into physical and chemical bases of kinetics of substance crystallization processes germ formation crystal growth, mass crystallization for obtaining materials with given structure and properties.

УДК 541.64:542.62:546.23

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ<sup>а</sup>, Д. П. ЛОЙКО<sup>б</sup>, М. О. МАМУЛАИШВИЛИ<sup>б</sup>, В. Н. АЛЕКСАНДРОВА<sup>с</sup>,  
Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ<sup>а</sup>, А. Ю. СОБОЛЕВ<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>б</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли, <sup>с</sup>Донецкий научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов

## **КОАГУЛЯЦИЯ НАНОЗАРОДЫШЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ СПЕКАНИЯ ПРИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В работе для объяснения причин взрывной кристаллизации применены основные принципы теории коагуляции и спекания нанокристаллических зародышей. Выведены кинетические уравнения медленной и быстрой коагуляции зародышей и даны геометрические схемы их слияния. Предложенная кластерно - коагуляционная модель кристаллизации представляется наиболее подходящим вариантом трактовки причин возникновения взрывной кристаллизации. Основная идея этой модели заключается в том, что в переохлажденной жидкости возникает множество кристаллоподобных кластеров и зародышей, которые затем быстро объединяются друг с другом.

**зародыши кристаллов, кристаллизация, коагуляция, спекание, кинетика, переохлажденная жидкость**

Согласно кластерно-коагуляционной модели взрывной кристаллизации [1] на начальном этапе формируются кристаллические зародыши, а затем происходит их коагуляция. Для описания кинетики коагуляции зародышей формально можно применить теорию Смолуховского [2]. Чтобы рассчитать скорость коагуляции, т.е. уменьшение числа зародышей в результате попарной коагуляции, примем, что в переохлажденном расплаве при фиксированной температуре имеется определенная суммарная концентрация  $n_{\Sigma}$  зародышей разных размеров в данный момент времени. Тогда скорость коагуляции составит [3]

$$-dn_{\Sigma}/d\tau = (8\pi\bar{r}P/\eta)n_{\Sigma}^2 \exp(-\Delta W_3/kT), \quad (1)$$

где  $\eta$  — коэффициент кинематической вязкости,  $\bar{r}$  — средний радиус сферического зародыша,  $P$  — стерический фактор, учитывающий благоприятное пространственное расположение зародышей, их форму и размеры при их слиянии с коагуляционным ядром.

Общее число зародышей в результате коагуляции уменьшается по закону

$$-dn_{\Sigma}/d\tau = K'n_{\Sigma}^2, \quad (2)$$

где константа скорости коагуляции равна

$$K' = 8\pi\bar{r}P \exp(-\Delta W_3/kT), \quad (3)$$

Для определения числа непрокоагулировавших зародышей к моменту времени  $\tau$  следует провести интегрирование (2) в пределах от  $n_{\Sigma} = n_0$  при  $\tau=0$  до  $n_{\Sigma}$  при  $\tau$ . В результате получим

$$n_{\Sigma} = n_0 / (1 + K'n_0\tau), \quad (4)$$

где  $n_0$  — первоначальное число зародышей в расплаве. Пусть весь объем расплава состоит из зародышей критического размера, тогда  $n_0 = V/V_3$ , где  $V$  — объем образца,  $V_3 = (4/3)\pi r_3^3$  — объем зародыша.

Если принять, что в начальный момент кристаллизации зародыши коагулируют за время  $\tau_e$ , то из (4) можно найти критическую концентрацию зародышей  $n_{кр}$  в начальный момент коагуляции

$$n_{кр} = n_0 - n_{\Sigma}^{\tau_e} = K'n_0^2\tau_e / (1 + K'n_0\tau_e), \quad (5)$$

где

$$n_{\Sigma}^{\tau_e} = n_0 / (1 + K'n_0\tau_e), \quad (6)$$

$n_{\Sigma}^{\tau_e}$  — число скоагулировавших зародышей за время  $\tau_e$ .

При быстрой коагуляции кластеров-зародышей все они принимают участие в слиянии. Быстрой коагуляции отвечает условие  $\Delta W_3 = 0$  и  $P = 1$ . Тогда  $K' = 8\pi D$  или

$$K' = 8kT / 3\eta, \quad (7)$$

т.к.  $R = 2r$ ,  $D = kT / 6\pi\eta r$ .

Для медленной коагуляции  $\Delta W_3 \neq 0$ ,  $P \neq 1$

$$K'_{медл} = K'_{взр} P \exp(-\Delta W_3 / kT), \quad (8)$$

или

$$K'_{медл} = (8kT / 3\eta) P \exp(\Delta W_3 / kT), \quad (9)$$

где  $\Delta W_3$  — энергия слияния зародышей.

При  $\Delta W_3 \gg kT$ ,  $K'_{медл} \rightarrow 0$  и метастабильный расплав при больших переохлаждениях устойчив по отношению к кристаллизации.

О том, что коагуляцию зародышей кристаллов при затвердевании расплава можно сравнить с спеканием ультрадисперсных крупинок, свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [4-6]. При изучении прочности контактов между кристалликами гипса (селенита), кальцита, кварца, флюорита [4] установлены слабые (С) и прочные (П) контакты. Промежуточных значений не обнаружено. Переход (С) (П) происходит скачком. Прочные контакты и наиболее вероятные срастания наблюдались при сведении кристаллов одинаковыми кристаллографическими плоскостями, т.е. с близкими поверхностными энергиями. Вероятность срастания  $\omega_k$  от времени  $t$  контактирования подчиняется закону

$$\omega_k = 1 - \exp(-Jt), \quad (10)$$

где  $J$  — скорость срастания

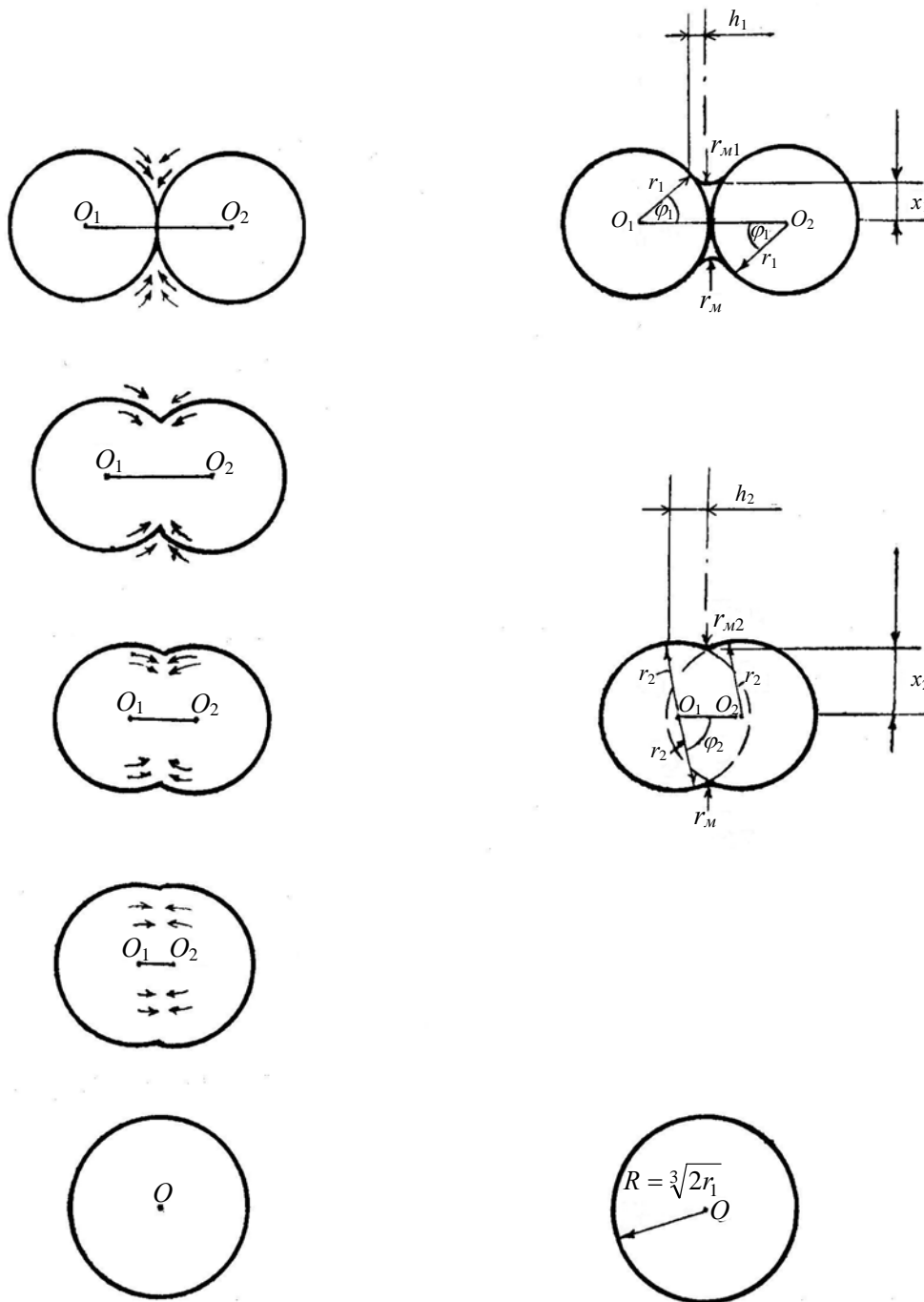
$$J = J_0 \exp(-A_{конт} / kT), \quad (11)$$

$J_0 = \text{Const}$ ,  $A_{конт}$  — работа образования контакта.

Электронномикроскопическое наблюдение за зарождением кристалликов [5] показали, что при непрерывном осаждении потока атомов серебра и золота на графитовую подложку (вакуум  $\sim 10^{-6}$  мм рт.ст.) зародыши появлялись неожиданно, они росли, быстро сливались при размерах от  $\sim 10$  до  $10^3$  нм. В процессе роста зародыши перемещались, вращались и при соприкосновении быстро коагулировали. На всех стадиях зародыши представляли собой маленькие монокристаллы. Перемещение и слияние зародышей объяснялись поверхностной диффузией под действием сил поверхностного натяжения, которые особенно проявляются у зародышей со столь малым радиусом кривизны.

Расчеты показали, что скорость слияния составляет  $\sim 10^5$  атом/сек. Чопра [6] считает, что не последнюю роль в слиянии зародышей играют электростатические силы, так как эти эффекты наблюдались и при низких температурах ( $-196^\circ \text{C}$ ), когда термодиффузия вряд ли уместна.

При контакте двух зародышей термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка (рис. 1) обусловлена тем, что происходящее при этом перемещение поверх-



**Рисунок 1** — Геометрия контактного перешейка при слиянии двух сферических зародышей: а — схема коагуляции зародышей по механизму объемной и поверхностной диффузии; б — параметры перешейка и зародышей при коагуляции:  $r_1, r_2, R$  — радиусы зародышей;  $r_{M1}, r_{M2}$  — радиусы мениска;  $x, h$  — параметры контактной зоны.

ности перешейка сопровождается уменьшением общей поверхности и, следовательно, поверхностной энергии системы. К поверхности перешейка приложено капиллярное (лапласовское) давление

$$p = \eta(r^{-1} - x^{-1}) = \mu K'', \quad (12)$$

( $x$  и  $r$  показаны на рис. 1).

Слияние зародышей может быть следствием направленного перемещения атомов из объема зародышей или с их поверхности к контактному перешейку, в результате чего увеличивается площадь



контакта и центры зародышей должны сближаться.

Направленный диффузионный поток от выпуклого зародыша к вогнутому перешейку поддерживается градиентом концентрации вакансий  $\nabla C_v$ . Гегузин [7] показал, что в этом случае зависимость радиуса крупинки  $x$  контактной зоны от времени  $t$  описывается законом  $x^{n'} \sim \tau$ , причем площадь контакта должна расти с большой скоростью. Показатель степени  $n'$  зависит от механизма диффузии ( $n' \approx 4 \div 7$ ).

Для слияния соседних зародышей, разориентированных кристаллографическими плоскостями, очевидно, необходим поворот для контакта сторонами, имеющими близкие значения поверхностной энергии. При повороте зародыша, как целого относительно соседнего зародыша, должна уменьшиться межфазная энергия. Движущая сила этого процесса

$$F \sim a^2 dH_\phi / d\phi = ad(\Delta\sigma) / d\phi,$$

где  $\phi$  — угол разориентации между решетками контактирующих зародышей  $\Delta\sigma = 2\sigma_{SL} - \sigma_{\text{конт}}$  ( $\sigma_{SL}$  — межфазная энергия расплав — твердая фаза,  $\sigma_{\text{конт}}$  — поверхностная энергия на границе контакта двух зародышей).

Поворот зародыша, предполагающий не изменение объема вещества в контактной зоне, а его перераспределение, может осуществляться двумя механизмами: диффузионным и дислокационным. Поток перераспределения вещества при диффузном механизме поворота схематически изображен на рис. 2а.

Выполним оценку угловой скорости поворота зародыша при диффузионном механизме перераспределения массы. Количество вещества  $dV$ , переносимого при повороте на угол  $d\phi$ , равно [7]:  $dV = x^3 d\nu$ . Скорость перераспределения объема вещества в контакте определится уравнением:  $dV/dt = (D_a V / kT) d(\Delta\sigma) / d\phi$ . Учитывая  $dV = x^3 d\nu$  получим:

$$d\phi/dt = \Gamma (D_a V / kT) (a/x)^3 d(\Delta\sigma) / d\phi, \quad (13)$$

$\Gamma \approx 8$ ,  $x$  — радиус площади контакта.

Другой механизм поворота заключается во вращающем влиянии на зародыш сетки винтовых дислокаций, находящихся в граничной плоскости. Взаимное расталкивание винтовых дислокаций приводит к уменьшению их плотности, которое себя обнаруживает по повороту зародыша.

Эффект поворота существенен для кластеров на начальной стадии коагуляции, когда достаточно мало. Полагая, что поворот завершится при  $\Delta\phi \approx 10^{-1}$ , легко можно получить оценку характерного времени поворота

$$\tau_{\text{пов}} = 10^{-2} (kT / VD_a) (d(\Delta\sigma) / d\phi)^{-1} x^3. \quad (14)$$

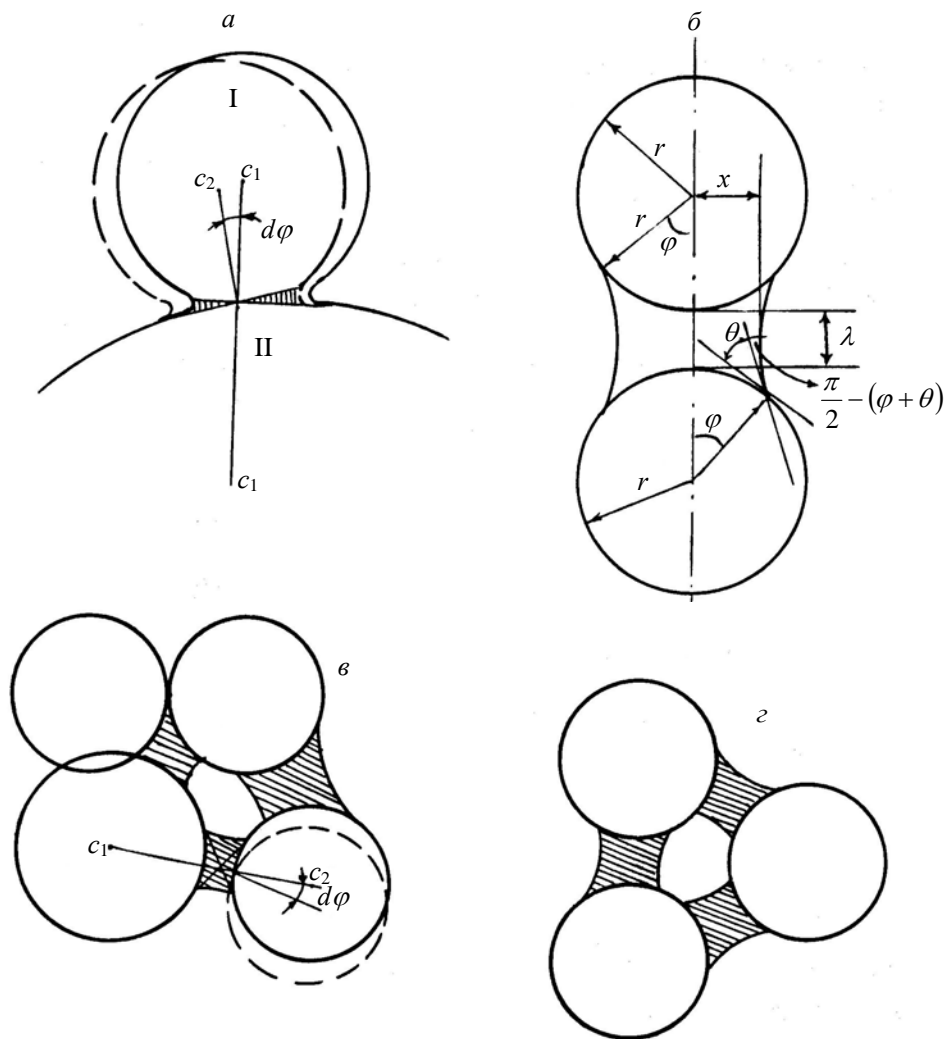
При  $\Delta\phi \approx 2 \div 10^0$ ,  $d(\Delta\sigma) / d\phi \approx 1,28 \text{ Дж м}^2 \text{ рад}^{-1}$ ,  $x \approx 51 \text{ нм}$  процесс завершится за время  $\tau \approx 10^{-3} \text{ с}$  (без учета торможения соседей).

Реальная поверхность зародышей покрыта элементами естественной шероховатости и окружена собственным расплавом, усложняющим анализ механизмов коагуляции. Тем не менее, аналогия между спеканием ультрадисперсных порошков и коагуляцией кристаллических зародышей представляется правомерной, качественно объясняющей многочисленные кристаллизационные эффекты.

Сближение и переориентация соседних зародышей ускорится, если между ними будет прослойка собственного расплава. За счет смачивания зародышей своим расплавом возникнут силы капиллярного притяжения между зародышами. Задача притяжения двух крупинки, между которыми защемлена прослойка инородной, смачивающей жидкости, приводится в работе [7], в которой найдена сила притяжения между ними (рис. 2б). В случае притяжения между зародышами ее можно записать

$$F = F_1 + F_2 = \sigma_{SL} (\pi R^2 \sin^2 \phi (r_1^{-1} - r^{-1}) + 2\pi R \sin \phi \sin(\phi + \theta)), \quad (15)$$

где  $F_1$  — сила, обусловленная наличием искривленной поверхности жидкости,  $F_2$  — сила, связанная с стремлением свободной жидкости к сокращению и не зависящая от ее кривизны.



**Рисунок 2** — Варианты коагуляции зародышей: а — схема поворота одного монокристаллического зародыша относительно другого,  $d\varphi$  — угол между тождественными кристаллографическими осями; б — контакт двух сферических зародышей, разделенных прослойкой расплава; в, г — схемы многозародышевой коагуляции в расплаве.

$$r_1 = R \sin \varphi - (R(1 - \cos \varphi) + \lambda / 2)(1 - \sin(\varphi + \theta)) \cos(\varphi + \theta),$$

$$r = (2R(1 - \cos \varphi) + \lambda / 2) / 2 \cos(\varphi + \theta),$$

где  $\lambda$  — величина прослойки между зародышами.

Варианты многозародышевой коагуляции приведены на рис. 2 в, г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава из аморфной среды // Дисс. на соиск. уч. степени доктора наук. — М.: МИЭТ. — 1992. — 299 с. с прилож.
2. Smoluchowsky M. Drei Vortrage uber Diffussion, Brownian Bewegung und koagulation von kolloidteilchen // Phys. Zeits. 1916. Bd. 17.S. 557-583. (Пер. с нем. ен. Броуновское движение). — М.: ОНТИ. — 1936. — С. 332-417.
3. Волощук В.М. Кинетическая теория коагуляции. — Д.: Гидрометеиздат. — 1984. — С. 284.
4. Ваганов В.П. Экспериментальное изучение физико-химических закономерностей формирования кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени

- канд. наук. — Москва. — МГУ. — 1975.
5. Хирс Дж., П., Моазед К.Л. Образование зародышей при кристаллизации тонких пленок // Кн. Физика тонких пленок. Т. 4. — М.: Мир. — 1970. — С. 123-166.
  6. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. — М.: Мир, 1972. — С. 434.
  7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — С. 312.

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ<sup>a</sup>, Д. П. ЛОЙКО<sup>b</sup>, М. О. МАМУЛАІШВІЛІ<sup>b</sup>,  
Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА<sup>a</sup>, В. Н. АЛЕКСАНДРОВА<sup>c</sup>, О. Ю. СОБОЛЄВ<sup>a</sup>  
КОАГУЛЯЦІЯ НАНОЗАРОДКІВ ПО МЕХАНІЗМУ СПІКАННЯ ПРИ  
КРИСТАЛІЗАЦІЇ

<sup>a</sup>Донбаська національна академія будівництва та архітектури, <sup>b</sup>Донецький національний університет економіки та торгівлі, <sup>c</sup>Донецький науково-дослідний і проектний інститут кольорових металів

В роботі для пояснення причин вибухової кристалізації застосовані основні принципи теорії коагуляції та спікання нанокристалічних зародків. Виведено кінетичні рівняння повільної та швидкої коагуляції зародків і надані геометричні схеми їхнього злиття. Кластерно-коагуляційна модель кристалізації, що запропонована, являє собою переконливіший варіант трактування причин виникнення вибухової кристалізації. Основна ідея цієї моделі полягає в тому, що в переохолодженій рідині виникає безліч кристалоподібних кластерів і зародків, які потім швидко поєднуються один з одним.

**зародки кристалів, кристалізація, коагуляція, спікання, кінетика, переохолоджена рідина**

V. D. ALEKSANDROV<sup>a</sup>, D. P. LOIKO<sup>b</sup>, M. O. MAMULAISHVILI<sup>b</sup>,  
N. V. SCHCBETOVSKAYA<sup>a</sup>, V. N. ALEKSANDROVA<sup>c</sup>, A. YU. SOBOLEV<sup>a</sup>  
COAGULATION NANOGERMS ON THE SINTERING MECHANISM AT  
EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION

<sup>a</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup>Donetsk National University of Economics and Trade, <sup>c</sup>Donetsk Research and Project Institute of Nonferrous Metals

In the work main principles of the theory of coagulation and sintering are applied to an explanation of the reasons of explosive crystallization germs of nanocrystals. The kinetic equations of slow and fast coagulation of germs are deduced and geometrical schemes of their merge are given. Offered cluster — coagulation al crystallized model is represented the most suitable variant of treatment of the reasons of explosive crystallization occurrence. The basic idea of this model consists in the overcooled liquid there is number of crystal cluster and germs, which then quick! unite with each other.

**germs of crystals, crystallization, coagulation, sintering, kinetic, the overcooled liquid**

**Александров Валерій Дмитрович** — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри "Фізики та фізичного матеріалознавства" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Академік академії наук Вищої школи України, Міжнародний експерт в галузі фізики та хімії кристалів (США). Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Лойко Дмитро Петрович** — кандидат технічних наук, професор, завідувач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Мамулаішвілі Марина Отарівна** — студентка кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Александрова Вікторія Миколаївна** — науковий співробітник Донецького науково-дослідницького інституту кольорових металів (ДонНИПИЦМ). Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Щебетовська Наталія Віталіївна** — аспірант кафедри "Фізика та фізичне матеріалознавство" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Соболев Олександр Юрійович** — асистент кафедри "Фізика та фізичне матеріалознавство" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Александров Валерій Дмитрієвич** — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри "Фізики та

физического материаловедения" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Академик академии наук Высшей школы Украины, Международный эксперт в области физики и химии кристаллического вещества (США). Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Лойко Дмитрий Петрович** — кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Мамулаишвили Марина Отариевна** — студентка кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Александрова Виктория Николаевна** — научный сотрудник Донецкого научно исследовательского проектного института цветных металлов (ДонНИПИЦМ). Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Щебетовская Наталья Витальевна** — аспирант кафедры "Физика и физическое материаловедение" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Соболев Александр Юрьевич** — ассистент кафедры "Физика и физическое материаловедение" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Aleksandrov Valery Dmytrovych** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the "Physics and Physical Materials Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Academician of the Academy of Sciences of Higher School of Ukraine, an International expert in the field of physics and chemistry of crystal substances (the USA). Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformation.

**Loyko Dmytro Petrovych** — candidate of engineering sciences, professor the Head of "Goods Science and Expertise of Non-Food" Chair of Donetsk National University of Economics and Trade name after Michael Tugan-Baranovskogo. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformation.

**Mamulaishvili Marina Otarićvna** — a student of the "Goods Science and Expertise of Non-Food" Chair of Donetsk National University of Economics and Trade name after Michael Tugan-Baranovskogo. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

**Aleksandrova Viktoriya Mykolevna** — scientific fellow of Donetsk Scientific Research institute of metals. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

**Schebetovs'ka Nataliya Vitalivna** — a post-graduate student of the "Physics and Physical Materials Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

**Sobolev Olexander Yuryevich** — the assistant of the "Physics and Physical Materials Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetics of phase transformations.

УДК 608.3

**А. Н. БАЧУРИН, И. В. СУХОРУКОВА, В. А. БЕЛИКОВА, А. В. КУХАРЬ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ОСОБЕННОСТИ СОСТАВЛЕНИЯ ЛИЦЕНЗИОННЫХ ДОГОВОРОВ**

В статье рассматриваются особенности составления лицензионных договоров, методы и рекомендации по определению цены лицензии. Более подробно рассмотрен метод роялти как основной метод, используемый во всех развитых странах, при определении ценообразования лицензии. Ознакомление с данной статьей позволит владельцам объектов интеллектуальной собственности понять значение и важность коммерциализации и основного его составляющего — лицензионного договора как источника образования материальной прибыли от использования объектов интеллектуальной собственности.

**интеллектуальная собственность, объекты интеллектуальной собственности, лицензирование, лицензионный договор, лицензиар, лицензиат, цена лицензии**

Обычно термин "лицензирование" подразумевает передачу прав на объекты интеллектуальной собственности (ОИС), созданной авторами-патентовладельцами, как правило, в ВУЗах или других исследовательских организациях в промышленность.

Основными целями патентовладельцев при лицензировании являются:

- содействие коммерциализации объектов права интеллектуальной собственности (ОПИС);
- установление взаимовыгодных отношений патентовладельцев с промышленными отраслями;
- получение прибыли и содействие научно-техническому прогрессу;
- стимулирование материального и морального поощрения авторов и лиц, содействующих коммерциализации ОПИС.

Как правило, любая интеллектуальная собственность от идеи до получения прибыли от коммерциализации проходит определенный путь, состоящий из следующих основных этапов:

1. Выявление ОИС и определение прав собственности.
2. Оценка коммерческого потенциала ОИС.
3. Выбор оптимального способа правовой охраны ОИС.
4. Опытно-промышленное испытание ОИС.
5. Выявление технических и технологических преимуществ перед аналогами.
6. Патентование.
7. Коммерциализация ОПИС.
8. Передача ОПИС, лицензирование.

Лицензирование ОПИС — это документальное оформление лицензионного соглашения между обладателем прав на интеллектуальную собственность — "Лицензиаром" — и ее покупателем — "Лицензиатом", в котором указаны все условия и сроки поэтапного процесса передачи ОПИС лицензиату и, соответственно, все условия и сроки платежей, выплачиваемые лицензиару.

Лицензирование имеет ряд специфических особенностей, которые необходимо учитывать при составлении лицензионного договора. Они состоят в следующем:

- наряду с материализованными предметами (приборы, машины, инструменты, вещества и т.д.) в сделках участвуют элементы интеллектуального труда ("ноу-хау", технические знания, опыт), стимулирующие научно-технический прогресс в производстве у покупателя лицензии;
- передача товаров от продавца к покупателю производится не в натуральной, вещественной, а в опосредованной форме (техдокументация, техпомощь);
- товары-лицензии по своему назначению имеют сугубо индивидуальный характер и рассредоточены по владельцам;

© А. Н. Бачурин, И. В. Сухорукова, В. А. Беликова, А. В. Кухарь, 2010

- для лицензионных сделок существенным является правовая охрана изобретения от использования конкурентами, и они юридически оформляются как соглашения о передаче прав или разрешения на пользование изобретениями и другими ОПС.

Важнейшей частью любого лицензионного договора являются условия ответственности "Лицензиата" за невыплату указанных платежей и согласованные приемы исполнения обязательств "Лицензиата", которые также являются предметом "сопровождения" договора специалистами в области прав на интеллектуальную собственность и могут потребовать многолетней деятельности.

Большинство лицензионных договоров являются коммерческими договорами, поэтому за разрешение использовать объект права интеллектуальной собственности предусматривается выплата определенного вознаграждения, которое называют "цена лицензии".

Определение цены лицензии — один из наиболее сложных этапов передачи ОПС, потому что коммерческая цена переданного по лицензии ОПС может быть определена только в процессе его использования у покупателя (лицензиата). Но это не означает, что цену лицензии нельзя установить.

Мировой опыт торговли лицензиями дает возможность обобщить основные принципы расчета цены лицензии. Но необходимо помнить, что какое-либо нововведение реально будет стоить ровно столько, за сколько собственнику удастся его продать или сколько потенциальный лицензиат сможет его купить.

Как правило, инициативой в установлении цены лицензии владеет собственник прав (лицензиар), даже если потенциальный лицензиат первым производит запрос, ведь именно от продавца лицензии зависит, будет ли предоставляться лицензия. Традиционно именно продавец лицензии, а не покупатель, готовит проект лицензионного договора, который содержит основные показатели и условия, на которых (как он считает) должны составляться взаимоотношения сторон.

Формально, продажа лицензии — это предоставление разрешения покупателю воспользоваться ОПС (патентом, технологией, "ноу-хау" и т.д.). Но это только формально. Собственно говоря, речь идет о более серьезном и масштабном событии — фактической продаже покупателю способа решения проблемы, которая его волнует. Покупают лицензию потому, что стремятся получить преимущества в конкурентной борьбе, то есть:

- снизить себестоимость продукции;
- начать выпуск нового товара;
- избавиться от лишних затрат на собственные исследования;
- использовать более дешевое сырье или материалы;
- ограничить загрязнения окружающей среды и т.п.

Поэтому продавец лицензии должен видеть свой "интеллектуальный товар" глазами покупателя, учитывая его проблемы и интересы. Подход к определению цены лицензии должен быть основан на реальной оценке того экономического эффекта, который получит покупатель лицензии.

Основные принципы расчета цены лицензии, как правило, сводятся к определению возможной прибыли, которую получит лицензиат от использования лицензии, и пропорции, соответственно к которой эта прибыль распределяется между ним и лицензиаром. При этом доля лицензиара вычисляется не от размера всей прибыли, а только от той части прибыли, которая получена, благодаря использованию ОПС, права на использование которого переданы по лицензии.

При определении цены лицензии необходимо учесть законы конкуренции рынка, которые регулируют предельные размеры цены лицензии. Потенциальный покупатель оценивает суммарные платежи, которые он должен выплатить за использование ОПС сравнительно с доходами предприятия за определенный период, он оценивает эти выплаты также сравнительно с ценой альтернативной технологии и платежами, связанными с аналогичными договорами. Даже при условии исключительной монополии существует предел стоимости, обусловленный тем, что цена лицензии должна равняться с ценами и эффективностью использования обществом известных технических решений-аналогов.

Среди множества ценообразующих факторов, которые влияют на размер цены лицензии, есть ряд таких, которые необходимо учитывать обязательно во время подписания практически всех лицензионных договоров:

- технические характеристики объекта лицензии;
- экономические показатели;
- правовые ограничения.

Ценность объекта лицензии значительно может быть повышена, если ОПС успешно освоен лицензиаром, что дает возможность гарантировать лицензиату достижения определенных технико-

экономических показателей.

Для определения цены лицензии чаще всего используется два основных метода:

1. на базе роялти;
2. на основе прибыли лицензиата.

Роялти принято представлять ставкой, которая выражается процентом от базы.

За базу роялти можно брать:

- доход от использования объекта лицензии;
- цену единицы продукции;
- себестоимость продукции;
- дополнительную прибыль лицензиата от реализации продукции по лицензии;
- стоимость основного переработанного сырья и прочее.

На этапе подписания лицензионного договора и лицензиару, и лицензиату очень трудно оценить стоимость материалов, энергозатрат, административных и других затрат, связанных с производством и реализацией продукции по лицензии. Поэтому, чаще всего, лицензионное вознаграждение определяется процентом от общего объема изготовленной/реализованной продукции в денежных единицах за определенный период. Итак, за базу роялти принимается цена единицы продукции. Опыт оформления лицензионных договоров позволяет утверждать, что благодаря выбору такой базы уменьшается количество конфликтов в вопросах выплат лицензионных вознаграждений.

Кроме того, лицензионное вознаграждение может определяться как фиксированная сумма с каждой единицы, изготовленной или реализованной лицензионной продукции. Этот подход эффективен во время подписания лицензионных договоров с малоизвестными компаниями (предприятиями), поскольку он исключает риск лицензиара, связанный с колебаниями цен на лицензионную продукцию и увеличением цен ее себестоимости. В то же время лицензиат, со своей стороны, не всегда соглашается на установление фиксированных отчислений именно потому, что в процессе действия лицензионного договора может измениться конъюнктура рынка лицензионной продукции и, как следствие - уменьшение цен, к тому же, и себестоимость лицензионной продукции может изменяться и не всегда в сторону уменьшения. В результате — выплата лицензионных платежей в такой форме усложнится.

Как выбрать ставку роялти? Согласно опыта мировой торговли лицензиями ставка роялти обычно определяют не расчетным методом, а империческим — на основе установленных для разных отраслей промышленности усредненных, так называемых "стандартных", ставок роялти. Размер ставок роялти (с разных источников) чаще всего составляет от 0,5 до 10 %.

Существует много разнообразных источников отраслевых данных о лицензировании технологий. Отдельные личности, организации и даже страны изучают лицензионные договоры и опубликовывают полученные результаты. Некоторые компании публикуют информацию о стандартных условиях лицензионных договоров для использования их ОИС.

Другим источником информации о ставках роялти могут быть дела, которые рассматриваются в суде. Благодаря судам некоторые лицензионные договоры фактически обнародованы (иностранский опыт).

В отечественной практике лицензионной торговли из-за отсутствия достоверных среднестатистических данных размер ставки роялти определяют без какого-либо расчетного обоснования, но с традиционными рекомендациями необходимости учета ценообразующих факторов. При этом большинство таких факторов предусматривает очень сложные расчеты или вообще не поддаются конкретной оценке, тогда как учитывать их так или иначе необходимо.

На размер ставки роялти, при передачи интеллектуальной собственности, влияют наличие патентной охраны, объем переданных прав и качество составления охранного документа на ОПИС.

Максимальные ставки роялти применяются именно тогда, когда объект лицензионного договора надежно защищен целым пакетом охранительных документов. Передача незапатентованных ОИС автоматически снижает ставку роялти, потому что хранить в секрете незапатентованную информацию очень трудно. Специалисты считают, что отсутствие патента снижает размер роялти на 10-30% по сравнению с аналогичным объектом, который обеспечен патентной охраной. Именно поэтому в мировой практике беспатентная лицензия на "ноу-хау" часто лишь дополнение к патентной лицензии.

Кроме того, на определение размера ставки роялти влияют вид лицензии и срок действия лицензионного договора. Наиболее высокие ставки характерны для исключительной лицензии. Во время продажи таких лицензий ставка роялти (в процентах к объему реализованной продукции) в

сравнении с неисключительной лицензией, как правило, повышается на 1-2%. Процент отчислений тем меньший, чем более длительный срок действия лицензионного договора.

При установлении ставки роялти одним из важнейших вопросов есть вопрос о том, к какой отрасли промышленности относится объект лицензии. В отраслях промышленности, где производятся средства производства, норма прибыли более высока, чем в тех, где производят потребительские товары, особенно товары массового потребления с небольшими сроками использования. Например, известны "стандартные" ставки роялти для электронной промышленности — 4-10%, фармацевтической промышленности — 2-7%, самолетостроение и авиатехника — 6-10%, продовольственных товаров — 1-2%.

Еще одним важным ценообразующим фактором является вероятность успешного использования предмета лицензии лицензиатом, обусловленная не только техническими характеристиками объекта лицензии, но и ожидаемой емкостью внутреннего и внешнего рынков. Чем большая емкость рынков, тем на меньшую часть прибыли может претендовать лицензиар.

Во время определения ставок роялти необходимо учитывать также объемы производства и реализации лицензионной продукции и возможность контроля за ее выпуском. Ставка роялти автоматически повышается, если контроль за выпуском лицензионной продукции достаточно трудно осуществить (например, химическое или фармацевтическое производство, изготовление комплектующих изделий для следующего комплектования на стороне).

Большое значение при определении ставок роялти имеет и группа факторов, которые учитывают и расходы лицензиата на освоение объекта лицензии, среди которых обычно — размер капитальных вложений в освоение приобретенного технического нововведения и срок их окупаемости, затраты на НИР и документально-конструкторскую работу (ДКР) относительно адаптации объекта лицензии к условиям производства лицензионной продукции лицензиатом, расходы на приобретение необходимого оборудования и другое. Также при определении ставок роялти необходимо учитывать результаты анализа коммерческих условий конкурентных предложений. При одинаковых условиях из сравниваемых коммерческих предложений — как расчетные — стоит применять минимальные ставки роялти.

Можно также осуществлять определение цены лицензии на основе размера прибыли лицензиата.

В соответствии с этим методом стоимость лицензии определяется как часть лицензиара в дополнительном доходе лицензиата, полученного от объекта права интеллектуальной собственности, права на использование которого передается по лицензионному договору.

Часть лицензиара вычисляется не из всей прибыли, а только из той части, которая получена благодаря использованию объекта интеллектуальной собственности, права на использование которого переданы по лицензии.

При этом часть лицензиара вычисляется в диапазоне от 10 до 50% прибыли лицензиата и зависит от всех общеизвестных ценообразующих факторов.

Так, считается, в случаях, если объект лицензии еще не готов к промышленному использованию, а основную ценность представляют права, которые передаются по договору, часть лицензиара в прибыли лицензиата не будет превышать 20%.

Если объект лицензии запатентован и освоен, то часть лицензиара может составлять от 20 до 50% прибыли лицензиата. При предоставлении неисключительной лицензии — 20-30%, исключительной — 35-50%.

Препятствием для использования этого метода является и то, что в основу расчетов закладывается предсказуемое использование объекта лицензии на предприятии лицензиата, который, обычно, не заинтересованный в предоставлении лицензиару полной информации об использовании лицензии, которая снижает достоверность расчетов.

Каким образом осуществляется определение цены лицензии при паушальных платежах?

Напомним, что паушальные платежи представляют собой определенную и зафиксированную в лицензионном договоре сумму. Фактически, сумма этого платежа не зависит от объемов производства и реализации продукции по лицензии у лицензиата.

Сам по себе паушальный платеж используется достаточно редко, потому что не отвечает действительной стоимости объекта, который передается по лицензионному договору, и является явно невыгодным для владельца объекта права интеллектуальной собственности, если объем использования предмета лицензии существенно расширяется. В то же время паушальный платеж применяют в тех случаях, когда лицензиатом является компания, неизвестная на рынке, и возникают сомнения, удастся ли ей наладить внедрение технологии, успешный выпуск и коммерческую реализацию



продукции по лицензии. А также, если проконтролировать объем выпущенной по лицензии продукции крайне сложно и не гарантируется получение лицензиаром необходимых для расчета данных.

Выплата лицензионного вознаграждения при паушальных платежах, как правило, осуществляется в таком соотношении:

- 10-30% от цены лицензии платится при подписании лицензионного договора;
- 40-60% — при подписании акта из принятия технической документации;
- 10-30% — при подписании акта о начале выпуска лицензионной продукции.

Цена лицензии при паушальных платежах всегда будет ниже, чем цена, которая будет платиться лицензиатом периодически (роялти или комбинированные платежи).

Следует иметь в виду, что наиболее популярной формой выплат лицензией считаются комбинированные платежи, потому что именно такие платежи позволяют учесть взаимные интересы обеих сторон. В этом случае коммерческие условия лицензионного договора предусматривают выплату лицензиатом определенной фиксированной суммы первоначального платежа и роялти.

При согласовании цены лицензии в форме комбинированных платежей лицензиату необходимо оценить общие размеры и условия платежей в сравнительной форме для разных комбинаций.

Обычно, размер первоначального платежа составляет 10-30% от цены лицензии. Эта сумма нередко рассматривается как платеж за раскрытие информации, которая позволяет потенциальному лицензиату оценить технологию. Лицензиар преимущественно рассматривает такой платеж как первоначальное вознаграждение за предоставленные права на ОПИС.

Следует отметить особые значения квалификаций и моральных принципов партнеров при составлении и подписании лицензионного договора. В том числе необходимость для лицензиата в приобретении лицензии, наличие конкурентов у лицензиата или лицензиара, экономическое положение партнеров, опыт продажи или закупки лицензий, наличие у обеих сторон высококвалифицированных специалистов, интеллектуальной собственности, степень зависимости партнеров один от другого значительно влияют на размер лицензионного вознаграждения. Экономически становится сильнее тот партнер, который имеет опыт в торговле лицензиями, способный установить более благоприятные для себя условия лицензионного договора, в том числе в вопросах окончательной цены лицензии.

Повышение эффективности управления интеллектуальным капиталом посредством совместных усилий всех участников рынка интеллектуальной собственности будет способствовать интенсивному освоению инновационных механизмов развития экономики и позволит обеспечить получение реальных конкурентных преимуществ от инновационной деятельности.

Эффективность использования объектов интеллектуальной собственности позволит нашей стране перейти к инновационному процессу развития, и повысить уровень использования наукоемких продуктов для достижения социально-экономического роста и благосостояния украинских граждан.

Коммерциализация интеллектуальной собственности, как составляющее достояния нации, должна сыграть значительную роль в подъеме украинской экономики на уровень передовых промышленных стран мира.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосюк В.П., Дорофиев В.В. Патентування та ліцензування: Навчальний посібник/Видання 2-ге, доповнено та перероблено. — Донецьк: ВІК, 2007. — 280 с.
2. Дахно И.И. Патентно-лицензионная работа. — К.: Из-во Блиц-Информ, 1996. — 256 с.
3. Закон України "Про оцінку майна, майнових прав та професійну оціночну діяльність в Україні" від 12.07.2001 №2658-III.
4. Національний стандарт № 1 "Загальні засади оцінки майна і майнових прав", затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 10.09.2003 р. № 1440.
5. Цибульов П.М., Чеботарьов В.П., Зінов В.Г., Суїні Ю. Управління інтелектуальною власністю / За ред. П.М. Цибульова: монографія. — К.: "К.І.С.", 2005. — 448 с.
6. [www.innovbusiness.ru](http://www.innovbusiness.ru)
7. [www.ras-stc.ru](http://www.ras-stc.ru)
8. [www.miripravo.ru](http://www.miripravo.ru)

**О. М. БАЧУРИН, І. В. СУХОРУКОВА, В. А. БЕЛІКОВА, Г. В. КУХАР**  
**ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДАННЯ ЛІЦЕНЗІЙНИХ УГОД**  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Дана стаття розглядає особливості складання ліцензійних угод, методи і рекомендації для визначення ціни ліцензії. Детальніше розглянутий метод роялті для визначення ціни ліцензії — основний метод для визначення ціни ліцензії, використовуваний у всіх розвинених країнах. Ознайомлення з даною статтею дозволить власникам об'єктів інтелектуальної власності зрозуміти значення і важливість комерціалізації та основної її складової — ліцензійної угоди, яке джерело утворення матеріального прибутку від використання об'єктів інтелектуальної власності.  
**інтелектуальна власність, об'єкти інтелектуальної власності, ліцензування, ліцензійна угода, ліцензіар, ліцензіат, ціна ліцензії**

**O. M. BACHURIN, I. V. SUKHORUKOVA, V. A. BELIKOVA, A. V. KUKHAR**  
**FEATURES OF LICENSE CONTRACTS WORKING OUT**  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

This article considers the particularities of working out license contracts, methods and recommendations for determination of license cost. More detailed method of royalty is considered as — the basic method for determination of license price formation in the all the developed countries. The acquaintance with this article will allow the owners of objects of intellectual property to understand the importance of commercialization and main it component — the license contract as the source financial income from objects using of intellectual property.  
**intellectual property, objects of intellectual property, licensing, license contract, licensor, licensee, license cost**

**Бачурін Олексій Микитович** — к.т.н., доцент кафедри "Технологій будівельних матеріалів, виробів і автомобільних доріг", начальник відділу інтелектуальної власності Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: пропагування і розвиток інтелектуальної власності у будівництві.

**Сухорукова Ірина Вікторівна** — науковий співробітник відділу інтелектуальної власності Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: особливості патентування, комерціалізації та ліцензування об'єктів інтелектуальної власності в Україні та інших країнах.

**Белікова Валентина Артемівна** — науковий співробітник відділу інтелектуальної власності Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: пропагування та особливості патентування об'єктів інтелектуальної власності в Україні та інших країнах.

**Кухар Ганна Володимирівна** — аспірант кафедри "Основи, фундаменти та підземні споруди", інженер відділу інтелектуальної власності Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: захист будівель і споруд від нерівномірних деформацій основ (карсти); особливості складання ліцензійних договорів на території України та інших країн.

**Бачурин Алексей Никитович** — к.т.н., доцент кафедры "Технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог", начальник отдела интеллектуальной собственности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: пропаганда и развитие интеллектуальной собственности в строительстве.

**Сухорукова Ирина Викторовна** — научный сотрудник отдела интеллектуальной собственности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: особенности патентования, коммерциализации и лицензирования объектов интеллектуальной собственности в Украине и других странах.

**Беликова Валентина Артемовна** — научный сотрудник отдела интеллектуальной собственности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: пропаганда и особенности патентования объектов интеллектуальной собственности в Украине и других странах.

**Кухарь Анна Владимировна** — аспирант кафедры "Основания, фундаменты и подземные сооружения", инженер отдела интеллектуальной собственности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: защита зданий и сооружений от неравномерных деформаций оснований (карсты); особенности составления лицензионных договоров на территории Украины и других стран.

**Bahurin Oleksey Mykitovych** — the candidate of engineering sciences, assistant professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, the chief of department of intellectual property of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: propaganda and development of intellectual property in building.

**Sukhorukova Irene Victorivna** — scientific fellow of the department of intellectual property of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: particularities of patenting, commercialization and licensing of objects of intellectual property in Ukraine and other countries.

**Belikova Valentina Artemivna** — scientific fellow of the department of intellectual property of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: propaganda and Particularities of objects patenting of intellectual property in Ukraine and other countries.

**Kukhar Anna Volodymyrivna** — a graduate-student of the "Foundation, Foundations and Underground structures" chair engineer of the department of intellectual property of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: protection of buildings and structures from irregular deformations of (karsts), particularities of working out of license contracts on territory of Ukraine and other countries.

УДК 625.046:356.4

**Д. В. ГУЛЯК**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНОВ НА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Рассмотрены наиболее эффективные способы термостабилизации бетонных смесей и бетонов с использованием каменноугольных дорожных дегтей, а именно: повышением энергии межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз "органическое вяжущее — минеральный материал" (термической активацией и гидрофобизацией поверхности минеральных материалов; введением в состав органических вяжущих поверхностно-активных веществ с содержанием С15 и больше до использования в качестве ПАВ олигомерных соединений), что значительно замедляет капиллярную диффузию низкомолекулярных компонентов дегтя в поры и дефекты, прежде всего, минерального порошка; модификацией органического вяжущего поливинилхлоридом, полистиролом, отходами их производства; введением в состав каменноугольных дегтей комплексных добавок, содержащих в своем составе полимер и активный дисперсный наполнитель (кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида, древесный гидролизный лигнин, что значительно повышает энергию активации процессов испарения и поликонденсации ароматических соединений каменноугольного дорожного дегтя).

**бетонная смесь, технологическое старение, термическая активация, каменноугольный дорожный деготь**

В процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортировании к месту укладки в конструктив дорожной одежды, и в условиях эксплуатации в покрытии нежесткой дорожной одежды автомобильной дороги бетонные смеси и бетоны, приготовленные на органических вяжущих, подвергаются старению. Основными внешними факторами, определяющими необратимое изменение свойств дегтебетонов и асфальтобетонов, являются температура, свет, проникающая радиация, кислород воздуха, влага, агрессивные химические вещества и др., внутренними же являются вид и консистенция органического вяжущего, химико-минералогический состав минеральных составляющих асфальтобетонов и дегтебетонов, тип гранулометрии, структура и текстура бетона и др. [1-3].

Это приводит к уменьшению срока службы дегте- и асфальтобетонных покрытий.

Способы замедления старения органических вяжущих определяются, исходя из доминирующего влияния тех или иных процессов старения. С другой стороны, мероприятия замедления старения дегтей и дегтебетонов, как правило, аналогичны уже прошедшим практическую проверку способам замедления старения битумов и асфальтобетонов.

С целью повышения энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз в композиционных строительных материалах поверхность минеральных материалов подвергают активации, используя для этого следующие способы: термические (термическая обработка минеральных материалов при 300-400°С приводит к дегидратации минералов, увеличению шероховатости поверхности; следствием этого является рост сорбционной емкости минеральных материалов, что сказывается на повышении прочности и коррозионной стойкости композиционного материала); механические (при интенсивном измельчении минеральных порошков разрушение частиц происходит преимущественно по границам скопления примесей и спайности, поэтому поверхности новых частичек обогащаются примесями, дефектами, реакционноспособными радикалами, свободными валентностями); физико-химические (гидрофобизация поверхности минеральных материалов с помощью малых доз органических веществ нефти, битума, дегтей, олигомеров, ПАВ, осуществляемая из раствора при

нагреве компонентов асфальто- и дегтебетонных смесей или переводом активатора в газовое состояние с последующей конденсацией на поверхности минеральных материалов, что обеспечивает молекулярное сродство взаимодействующих компонентов на поверхности раздела фаз, например, "органическое вяжущее — минеральный порошок"); механохимические (интенсивное диспергирование минерального материала, в среде ПАВ, олигомеров, органических вяжущих, полимеров; при механохимической активации возникают реакционноспособные новые поверхности минеральных материалов и радикалы — сорбенты, что приводит к созданию на минеральных частицах первичного контактного слоя высокоструктурированного органического вяжущего, изменяющего свойства, прежде всего, минерального порошка и получаемых с его использованием бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности); электрофизические (контактная электризация, электризация при разбрызгивании, трибоэлектризация и др., при этом регулируется полярность, заряд, концентрация активных центров в объеме и на поверхности высокодисперсных компонентов композиционных материалов, происходит разделение зарядов на поверхности раздела фаз).

Установлено, что наиболее эффективным способом активации поверхности минеральных материалов бетонов на органических вяжущих является механохимический [4, 5]. Важнейшими актами, сопровождающими механохимические процессы при диспергировании минеральных материалов в среде реакционноспособных веществ, являются: возникновение свободных радикалов, изменение поверхностных слоев (аморфизация) и их электризация [4, 5]. Этот способ хорошо вписывается в технологию производства асфальто- и дегтебетонных смесей, способствует увеличению удельной поверхности минеральных порошков и сохранению ее в процессе хранения, транспортирования и производства бетонных смесей.

Сопоставление свойств неактивированного (известнякового) минерального порошка и активированного (активатор — смесь 2,4% железной соли органической кислоты и 2,4% битума БН-III-V к массе МП) показывает, что активированный МП отличается от известнякового МП более низкой пористостью  $P_0 = 23,3\%$  против 35,4% неактивированного и меньшей скоростью капиллярного водонасыщения 0,011 мм/мин против 1,13 мм/мин [6]. Асфальтобетон на активированном МП характеризуется меньшим расходом органического вяжущего, чем асфальтобетонная смесь на неактивированном — 4,5 м.ч. против 6,7 м.ч. Предел прочности его при сжатии при 50° С существенно повышается  $R_{50} = 3,3$  МПа против 2,3 МПа. Устойчивость асфальтобетона с использованием активированного минерального порошка, определенная по методу Маршалла, составляет 860 кгс, в то время как у асфальтобетона на неактивированном известняковом минеральном порошке — 530 кгс.

Использование полимеров для улучшения свойств вяжущих и повышения стабильности органо-минеральных бетонов является наиболее распространенным и исследованным. Согласно [7], по действию на структуру и свойства вяжущих все полимеры можно разделить на три группы: пластифицирующие, структурирующие, комбинированного действия.

Поскольку основным направлением улучшения свойств дегтей является повышение их структурных и реологических свойств, что всегда однозначно достигается повышением вязкости, вопрос об использовании пластификаторов для повышения термостабильности каменноугольных вяжущих можно считать нецелесообразным. Помимо этого, учитывая исключительно высокую ароматичность среды дегтя, трудно найти хороший пластификатор, не нарушающий коллоидную стабильность вяжущего.

Наиболее изученным и используемым способом получения вязких дегтеполимерных вяжущих является структурирование жидких дегтей поливинилхлоридом, полистиролом и отходами их производства, гидролизным лигнином [8, 9].

Согласно [8, 9], состояние полимера в полимербитумных и дегтеполимерных вяжущих обусловлено его растворимостью в дисперсионной среде вяжущего. При хорошей растворимости, развернутые цепи макромолекул полимера образуют пространственную сетчатую структуру, взаимодействие которой с вяжущим определяет свойства композиции.

Дегтеполимерные вяжущие характеризуются низкими температурами хрупкости, широким интервалом пластичности, а бетоны на их основе — большими пластичностью, деформативностью, водо- и морозостойкостью. Отмечается также высокая устойчивость ДПВ к старению.

При взаимодействии модифицированного органического вяжущего (дегтеполивинилхлоридное, битумополимерсерное) с активированной поверхностью МП на последней вяжущее формирует сплошную сложную адсорбционно-сольватную пленку. В тоже время в системе, где минеральный порошок не активирован, поверхностный слой модифицированного органического вяжущего не является непрерывным.

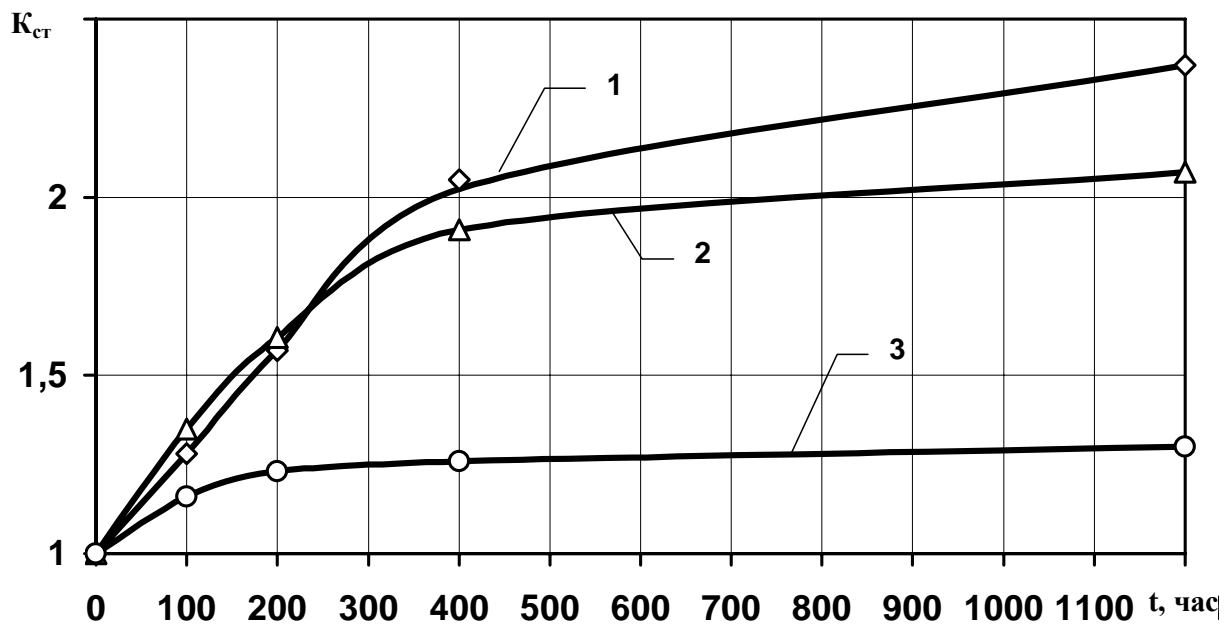
Наряду с этим, снижение динамики старения достигается путем изменения текстуры и химико-минералогического состава минеральных порошков

На поверхности минеральных материалов, применяемых для производства асфальтобетонных смесей, во всех случаях содержатся связанные вещества, например, вода, кислород, углекислый газ и др., которые стерически препятствуют сорбции органического вяжущего поверхностью минерального материала. Поэтому для того, чтобы каменноугольные вяжущие могли провзаимодействовать с поверхностью минеральных материалов посредством вторичных связей, вяжущие должны обладать такой тепловой энергией, чтобы при передаче части этой энергии углекислому газу, воде, кислороду, его молекулы могли преодолеть потенциальный барьер [11].

Дёгтебетоны с комплексно модифицированной микроструктурой более стабильны, чем горячий дёгтебетон. Характерно, что зависимость изменения предела прочности при сжатии дёгтебетона имеет два участка. На первом этапе прогрева (до 200 часов) происходит интенсивный набор прочности. Затем темп нарастания прочности, в первую очередь, для дёгтебетонов с комплексно модифицированной микроструктурой, характеризуется меньшей скоростью, чем для горячего дёгтебетона. Коэффициент старения после 700 часов прогрева в климатической камере ИП-1 для горячего дёгтебетона составляет  $K_{ст} = R_{20}^{700} / R_{20}^0 = 3,03$ , а для модифицированных дёгтеполимербетонов индексов 2 и 3 составляют 1,77 и 2,13 соответственно [12].

Асфальтополимерсеробетоны, по сравнению с традиционными асфальтобетонами, характеризуются меньшим показателем температурной чувствительности ( $K_T=0,11$ ) против ( $K_T=0,25$ ). Они значительно устойчивее к старению ( $K_{ст}^{600}=1,25$  против 1,5) и более водостойки ( $K_{вд90}=0,75$ , против  $K_{вд90}=0,57$ ).

Коэффициент теплового старения для дегтебетона интенсивно возрастает в первые 400 часов прогрева, затем темп роста замедляется. Дегтеполимербетоны характеризуются низким темпом роста  $K_{ст}$  после 350 часов прогрева старения ( $K_{ст}=2,1$ , после 1200 часов прогрева). Дегтеполимерсеробетоны отличаются очень низким коэффициентом старения ( $K_{ст}=1,3$ , после 1200 часов прогрева). Это связано с тем, что макромолекулы ПВХ и диспергированная до коллоидного состояния сера сорбирует значительную часть легких компонентов гамма фракции дегтя. Вследствие низкой открытой пористости затруднен доступ кислорода к вяжущему. Таким образом, дегтеполимерсеробетоны менее склонны к старению под воздействием солнечного излучения, чем традиционные дегтебетоны (рис. 1).



**Рисунок 1** — Зависимость коэффициента теплового старения  $K_{ст}$  мелкозернистого дегтебетона от времени прогрева  $t$  в климатической камере ИП-1 при температуре  $60^\circ\text{C}$ : 1 — деготь,  $C_{30}^{10}=75$  с, МП — известняковый; 2 — деготь,  $C_{30}^{10}=180$  с с 1,5% ПВХ, МП — известняковый; 3 — деготь,  $C_{30}^{10}=180$  с с 1,5% ПВХ, МП — серный шлам.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бутова В.В. Исследование старения горячего и теплого асфальтобетон. — Автореф. дис. канд. техн. наук. — Харьков, 1971. — 26 с.
2. Колбановская А.С. Дорожные битумы. / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов — М.: Транспорт, 1973. — 264 с.
3. Терлецкая Л.С. Исследование топливных шлаков для асфальтовых смесей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / ХАДИ. — Харьков, 1956. — 15 с.
4. Слепая Б.М. Модифицирование минеральных порошков латексами и дисперсиями резины / Б.М. Слепая // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов / Труды СоюзДорНИИ. — М., 1978. — С. 92-96.
5. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. / Г.С. Ходаков — М., Стройиздат, 1972. — 239 с.
6. Гезенцевей Л.Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов. / Л.Б. Гезенцевей — М.: Стройиздат, 1971. — 256 с.
7. Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий. / С.Н. Попченко — Л.: Стройиздат, 1981. — 216 с.
8. Братчун В.И. Дорожный дьогтеполимербетон. / В.И. Братчун, В.А. Золотарев, А.Н. Бачурин. — Киев: Вища школа, 1987. — С. 107.
9. Думанский А.М. Модификация каменноугільных дегтей добавками отходов производства стирола / А.М. Думанский, В.П. Володько, Т.В. Толичковская // Автодорожник Украины. — 1987. — №4. — С. 27-28.
10. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / Под ред. А.Д. Хойберга. — М.: Химия, 1974. — 248 с.
11. Dobozy O., Porubszky J. Taradasjaviti szerek kemibja — es natasmechanizmus / Magyar kemikusok lapja . — 1971. — V26. — № 11. — P 571-580.
12. Братчун В.І. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів. / В.І. Братчун, В.О. Золотарьов, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов. — Макіївка, Харків, 2006. — С. 147-214.

Д. В. ГУЛЯК

### СТАБІЛІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ СТАРІННЯ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ ТА БЕТОНІВ НА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розглянуті найбільш ефективні способи термостабілізації бетонних сумішей і бетонів з використанням кам'яновугільних дорожніх дьогтей, а саме: підвищенням енергії міжмолекулярної взаємодії на поверхні розділу фаз "органічне в'язуче — мінеральний матеріал" (термічною активацією та гідрофобізацією поверхні мінеральних матеріалів; введенням до складу органічних в'язучих поверхнево-активних речовин з вмістом С15 і більше до використання як ПАР олігомерних сполук), що значно знижує швидкість капілярної дифузії низькомолекулярних компонентів дьогтю у пори і дефекти, насамперед мінерального порошку; модифікацією органічного в'язучого полівінілхлоридом, полістиролом, відходами їх виробництва; введенням до складу кам'яновугільних дьогтей комплексних добавок, що вміщують у своєму складі полімер і активний дисперсійний наповнювач (кубові залишки дистиляції фталевого ангідриду, деревний гідролізний лігнін, що значно підвищує енергію активації процесів випару і поліконденсації ароматичних сполук кам'яновугільного дорожнього дьогтю.  
**бетонна суміш, технологічне старіння, термічна активація, кам'яновугільний дорожній дьоготь**

D. V. GULYAK

### STABILIZATION OF CONCRETE MIXTURES AND CONCRETES FATIGUE ON THE ORGANIC ASTRINGENT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The most effective methods of thermo of concrete mixtures and concretes with using of coal tars have been considered namely: by enhancing of energy of inter molecule interaction on the phases surface "organic astringent-the mineral material" (thermal activating and hydrophobization of mineral materials surface: by introduction surface active with CIS organic astringent into the organic composition and before using as SAM, of oligomeric combinations that considerably slows the capillary diffusion of low-molecular components of the tar in to pores and defects, first of all, mineral powder: by modification of organic astringent polyvinylchloride, polystirol, wastes of their production: by introduction coal tars of complex additives containing a polymer and active dispersible filler (deep blue tailings of distillation of phalli anhydride, arboreal hydrolized lignin, that enhances energy of actualization of evaporation processes and policondensation of aromatic combinations of coal road tar.

**concrete mixture, technological fatigue, thermal activating, coal road tar**

**Гуляк Денис В'ячеславович** — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

**Гуляк Денис Вячеславович** — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

**Gulyak Denis V'yacheslavovych** — an assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: producing of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coverings the basis modified organic astringents.



УДК 666.972

**А. К. ХАЛЮШЕВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕТОНА**

В результате анализа литературных данных установлено, что среди существующих электрофизических способов модифицирования особую целесообразность приобретают работы, связанные с изменением свойств поверхности частиц цемента и минеральных добавок. Разработана установка для активации поверхностных слоев минеральных компонентов бетона с помощью высоковольтного электростатического поля.

Расчеты показали, что комбинированное электростатическое поле коронного разряда устанавливается за 4 мс. При диаметре поперечного сечения электрода  $d=0,6$  мм, расстоянии между электродами  $2a=20$  мм, потенциале  $U=25$  кВ и величине тока короны на единицу длины у поверхности электрода  $I=0,5$  мА/м объемная плотность заряда составляет  $170 \mu\text{Кл/м}^3$  ( $10^6$  отдельно заряженных ионов в  $1 \text{ мм}^3$ ).

**коронный разряд, матрица электродов, камера электризации, концентрация подвижных ионов**

**Анализ состояния и обоснование актуальности темы исследования, постановка задачи.** Мировая тенденция использования энергосберегающих и экологически чистых технологий при производстве минеральных вяжущих и бетонов на их основе приобретает все большую масштабность. В последние годы значительное внимание уделяется композиционным портландцементом ("Green cements"), которые согласно EN 197-1 содержат в своем составе минеральные добавки различного вещественного состава. Применение минеральных тонкодисперсных составляющих при производстве композиционных портландцементов обусловлено рядом причин. С одной стороны, уменьшение содержания клинкера в композиционных портландцементов позволяет снизить энергопотребление, поскольку себестоимость портландцемента на 40 % зависит от цен на энергоносители. С другой стороны, экологические проблемы, которые связаны с вредным воздействием цементной промышленности на окружающую среду, а именно с ростом концентрации "парниковых газов" в атмосфере.

В настоящее время источником минеральных добавок для производства цементных бетонов являются в основном побочные продукты промышленности. К таким производствам, на которых объем отходов достигает миллионы тонн в год, относятся тепловые электростанции, предприятия угледобычи, камнедробления, металлургическое производство и др. Ежегодный выход минеральных отходов в мире, составляет: зола-унос — 370 млн. т., гранулированный доменный шлак — 35 млн. т., микрокремнезем — 2 млн. т., зола рисовой шелухи — 20 млн. т. [1].

На территории Украины общая масса накопленных отходов превысила 25 млрд. т, при этом в Донецком регионе сосредоточена четвертая часть всех промышленных отходов Украины — более 4 млрд. т [2; 3]. Только в отвалах ТЭС Украины сосредоточено более 220 млн. т зол и шлаков, из которых лишь 1,5 млн. т в год используется в строительстве. На сооружение отвалов и систем золошлакоудаления затрачиваются значительные средства. Отвалы, занимающие земли, пригодные для использования в сельском хозяйстве, загрязняют природную среду. Золошлаковые смеси ТЭС в большинстве своем представляют собой типичные алюмосиликаты, характеризующиеся высокой пуццолановой активностью, не требуют дополнительной обработки и существенных капитальных затрат на переработку [4].

Таким образом, ситуация по использованию техногенных минеральных добавок в технологии бетона является неудовлетворительной — наблюдается огромный разрыв между объемами накопления минеральных отходов и объемами их утилизации. По другим отраслям промышленности положение также сложное — используется не более 20% ежегодно накапливаемых отходов [5].

Наибольшее распространение в качестве активных минеральных добавок получили высокодисперсные добавки-уплотнители (микрокремнезем, термоактивированный каолин, зола рисовой шелухи), которые являются более эффективными в сочетании с суперпластификаторами, так как повышают реакционную способность цемента и заполняют пустоты между его зернами, что способствует уплотнению структуры бетона [6].

Основными недостатками высокодисперсных добавок является: ограниченность в объеме, высокая стоимость — 1,25-2,5 EUR/кг в Европе и высокая водопотребность, что требует обязательного применения высокоэффективных суперпластификаторов [7; 8].

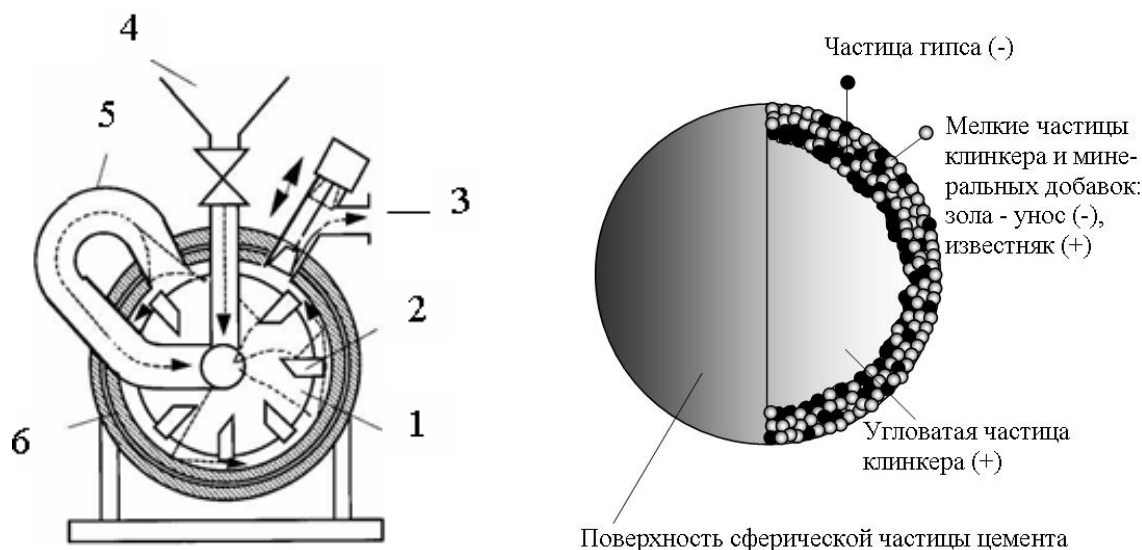
Добавки-разбавители (золы-унос ТЭС, шлаки ТЭС, молотые доменные шлаки и отсеvy дробления карбонатных горных пород), удельная поверхность которых приближается к портландцементу или незначительно ее превосходят, позволяют получать бетоны средней прочности, а также снизить количество клинкерной составляющей в портландцементе [6].

В первом случае недостатком введения минеральных добавок-уплотнителей является увеличение величины общей удельной поверхности твердой фазы, в результате которой повышается водопотребность портландцемента и снижается марочная прочность (без применения суперпластификаторов). Во втором случае это связано с высоким наполнением цементных систем малоактивными дисперсными порошками, что также приводит к сбросам прочности.

Исходя из этого, повышение активности и снижение водопотребности может осуществляться с применением последних достижений в области химии вяжущих и технологии бетонов как химическими, так и электрофизическими воздействиями.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Анализ литературных данных показал, что с развитием нанотехнологий особую актуальность приобретают работы, связанные с изменением свойств поверхности частиц цемента и минеральных добавок, прежде всего за счет химического или электрофизического воздействия. Из электрофизических способов интересное направление развивается японскими учеными, которые предложили способ поверхностной модификации портландцемента [9-11]. Технология поверхностной модификации состоит в формировании "сфероидального" цемента при помощи высокоскоростного перемешивания материалов в трибоактиваторе (рис. 1), характеризующихся различной дисперсностью и поверхностным зарядом.

Кулоновские силы притяжения, которые возникают между положительно заряженными угловатыми частицами клинкера и отрицательно заряженными частицами гипса (минеральных добавок),



**Рисунок 1** — Схема трибоактиватора для поверхностного модифицирования (а) и сфероидальной частицы (б) [9]: 1 — ротор; 2 — смеситель; 3 — выводной канал; 4 — входной канал; 5 — круговая циркуляция; 6 — внешняя оболочка.

обеспечивают достаточно прочную взаимную фиксацию и укрупнение частиц, которые приобретают форму, близкую к сферической (рис. 1).

В результате повышается подвижность как цементных паст, так и бетонных смесей на их основе. Механизм повышения подвижности цементных паст на основе "сфероидального" портландцемента состоит в следующем: 1) снижение сил трения вследствие придания частичкам формы, близкой к сферической; 2) оптимизация гранулометрического состава; 3) снижение на 40% величины адсорбции суперпластификаторов поверхностью модифицированного цемента; 4) снижение на 25% тепловыделения цемента на начальных стадиях гидратации. Снижение водоцементного отношения (при обеспечении необходимой подвижности смеси) приводит к повышению прочности и долговечности бетона.

Недостатком известного устройства является его периодичность действия, вследствие этого низкая производительность, а также высокие расходы электроэнергии на вращение барабана камеры электризации.

Активация дисперсных порошков в высоковольтном поле коронного разряда, предложенная Зайченко Н.М. [12], может быть более эффективной по сравнению с известным способом [13], т.к. воздействие электростатического поля приходится практически на каждую частицу материала, который попадает в межэлектродное пространство. Разработанная конструкция установки представляет собой вертикальную заземленную металлическую трубу, в центре которой закреплен коронирующий электрод. При наложении на коронирующий электрод высокого отрицательного потенциала к нему будут двигаться и отдавать свои заряды положительные ионы, а отрицательные ионы заполняют собой межэлектродное пространство, образуя пространственный униполярный заряд. Однако, как показали выполненные расчеты, с увеличением диаметра трубы объемная плотность заряда уменьшается, вблизи коронирующего электрода она составляет  $170 \mu\text{Кл}/\text{м}^3$  ( $10^6$  однозарядных ионов в  $1 \text{ мм}^3$ ), а у заземленной поверхности металлического цилиндра она ниже примерно в четыре раза [14].

**Цель работы:** разработать установку для высоковольтной электростатической активации минеральных компонентов бетона с повышенной производительностью путем снятия ограничения на диаметр трубчатой камеры электризации.

**Результаты экспериментов и обсуждение.** В предлагаемом устройстве электроды коронного разряда размещаются вертикально и встроены в матрицу. Располагаясь в шахматном порядке, они присоединены к противоположным полюсам высоковольтного источника питания переменного тока. Питание матрицы электродов коронного разряда переменным напряжением содействует тому, что концентрация заряженных частиц двух противоположных знаков приблизительно одинакова, что препятствует экранизации электродов коронного разряда зарядами одного знака.

Корпус камеры электризации изготовлен из диэлектрического материала и имеет заземленное внешнее металлическое покрытие. Вертикальное размещение электродов коронного разряда и их питание переменным током предотвращает оседание на них частиц цемента. Этим также достигается и то, что частицы цемента вдоль всей цилиндрической трубы камеры электризации движутся в поле коронного разряда. Встроенные в матрицу электроды генерируют электроны и ионы противоположных знаков, которые оседают на частицах цемента. Основное достоинство разработанной установки заключается в снятии ограничения на диаметр камеры электризации, что обеспечивает высокую концентрацию электрических зарядов в ее объеме.

Для моделирования параметров активации разработанной установки и расчета концентрации подвижных ионов в области короны, создаваемой матрицей вертикальных электродов, был выполнен следующий расчет.

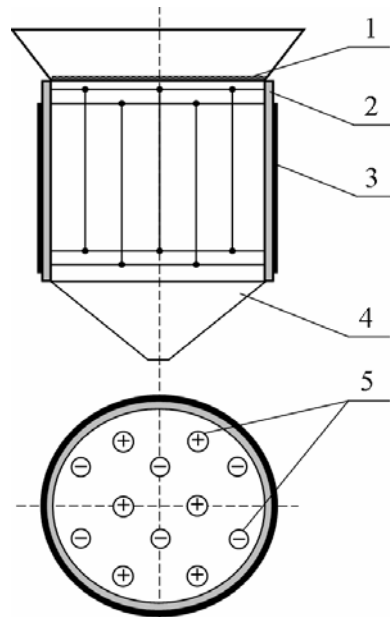
При определении параметров активации установки необходимо было решить задачу для области равнобедренного прямоугольного треугольника в одной из наклонно-угловой вершины, в которой помещен электрод. На рис. 3 приведены исходные данные для выполнения расчета.

Координаты узлов сетки:

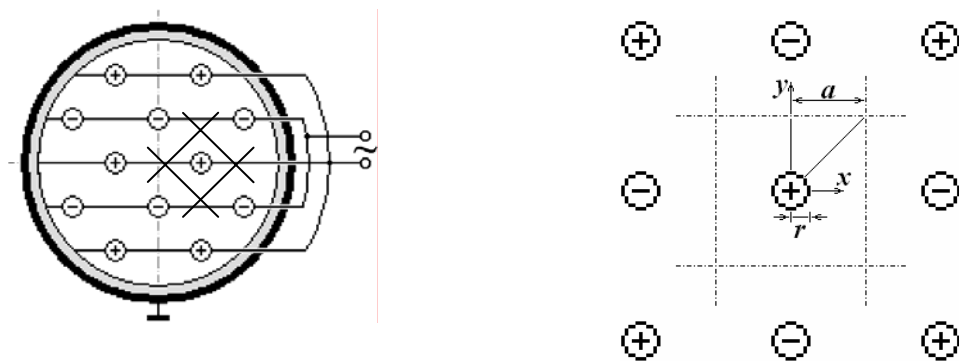
$$x = m\xi; \quad y = n\xi; \quad (1)$$

где  $\xi = \frac{a}{K}, K$

Узел 1: соответствует поверхности электрода (граница  $\Gamma_0$ ,  $m=0$ ,  $n=0$ ).



**Рисунок 2** — Схема устройства для электростатической активации портландцемента [9]: 1 — камера распыления с виброситом; 2 — камера электризации; 3 — внешнее металлическое заземленное покрытие; 4 — выводной канал; 5 — матрица проволок-электродов коронного разряда.



**Рисунок 3** — Схема подключения и расположения матрицы электродов в устройстве для формирования сферодального портландцемента.

Узел 2: находится на перпендикуляре напротив электрода (граница  $\Gamma_1$ ,  $y=a$ ,  $n=K$ ), потенциал равен нулю.

Узел 3: перпендикуляр, примыкающий к электроду (граница  $\Gamma_2$ ,  $x=0$ ,  $m=0$ )

Узел 4: гипотенуза (граница  $\Gamma_3$ ,  $y=x$ ,  $n=m$ ) перпендикуляр к эквипотенциальной поверхности.

Электростатическая область прямолинейного провода ( $r$  — радиус поперечного сечения) коаксиального заземленного трубчатого металлического цилиндра ( $a$  — радиус) описана следующими формулами:

$$\int_s \vec{E} d\vec{S} = \lambda h / \varepsilon_0; \quad (2)$$

$$2\pi\zeta h E = \lambda h / \varepsilon_0; \quad (3)$$

$$E = \lambda / (2\pi\zeta\varepsilon_0); \quad (4)$$

$$U = \int_r^a E dr = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{a}{r}; \quad (5)$$

$$V = \int_{\zeta}^a E d\zeta = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{a}{\zeta} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{a}{r} \cdot \frac{\ln(a/\zeta)}{\ln(a/r)} = \frac{U \ln(a/\zeta)}{\ln(a/r)}; \quad (6)$$

$$\vec{E} = -\nabla V; \quad (7)$$

$$E = -\frac{dV}{d\zeta} = \frac{U/\zeta}{\ln(a/r)}; \quad (8)$$

где  $\vec{E}$  — потенциал электростатического поля у поверхности электрода,  $S$  — площадь поверхности,  $\lambda$  — линейная плотность электрического заряда,  $h$  — длина электрода,  $\epsilon_0$  — электрическая

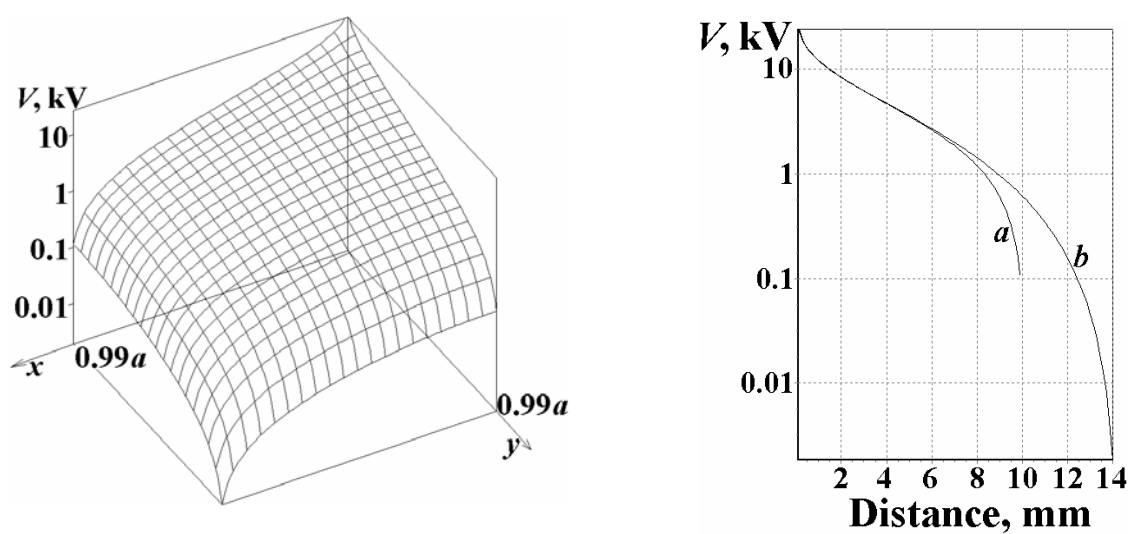


Рисунок 4 — Изменение потенциала электростатического поля коронного разряда у поверхности электрода: а вдоль координатных осей  $x$  и  $y$ ,  $b$  вдоль прямой линии  $x=y$ .

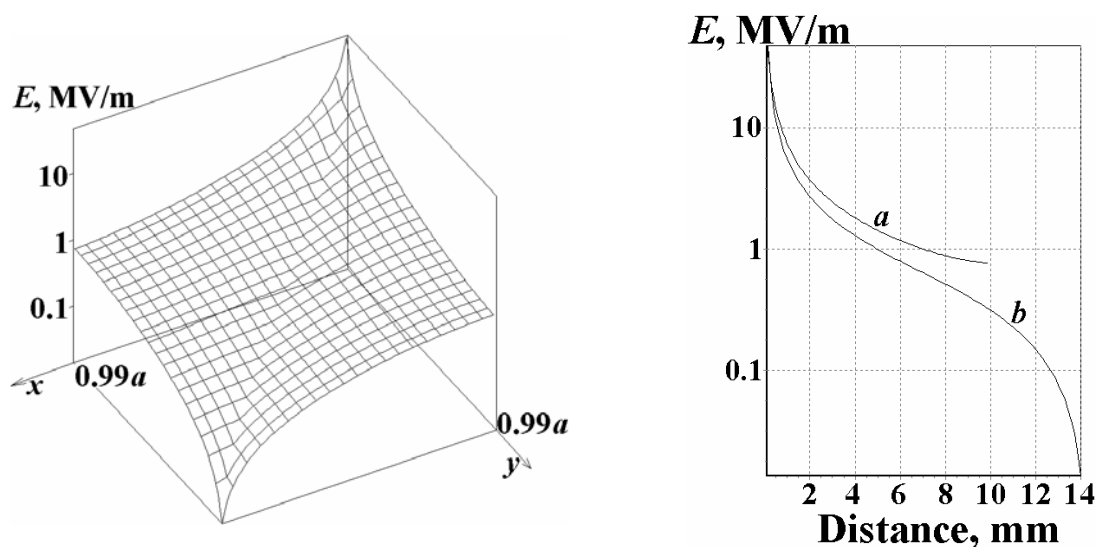
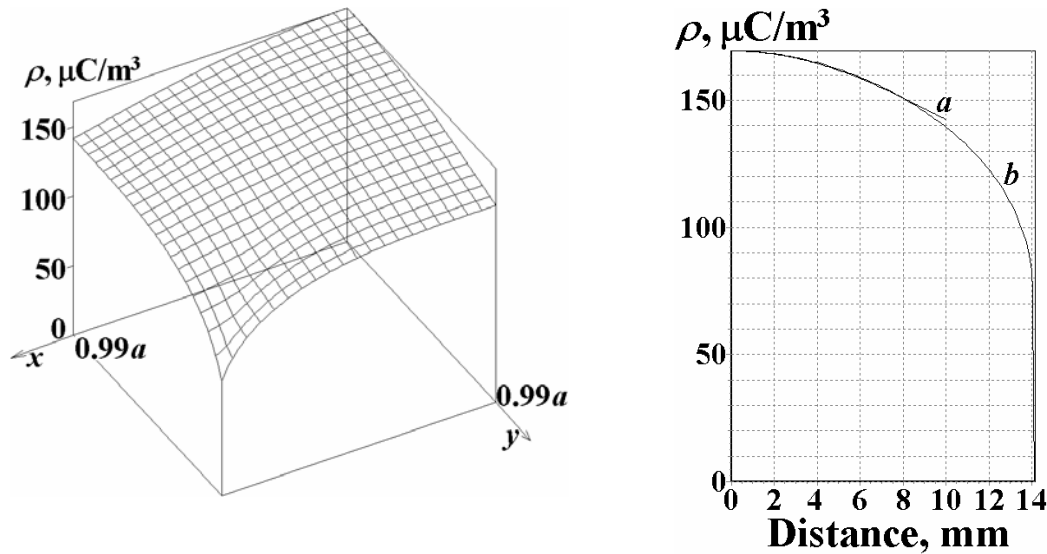


Рисунок 5 — Изменение напряженности электростатического поля коронного разряда у поверхности электрода: а вдоль координатных осей  $x$  и  $y$ ,  $b$  вдоль прямой линии  $x=y$ .



**Рисунок 6** — Изменение объемной плотности заряда электростатического поля коронного разряда у поверхности электрода: *a* вдоль координатных осей *x* и *y*, *b* вдоль прямой линии *x=y*.

постоянная ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ ),  $\zeta$  — расстояние между электродами,  $U$  — потенциал электрода,  $V$  — потенциал электростатического поля на расстоянии  $\zeta$  от оси цилиндра.

Сила поля при возникновении короны на поверхности электрода в воздухе и атмосферном давлении в соответствии с законом Пика (предположение Капцова [15])

$$E_r = k_1 \left( 1 + k_2 / \sqrt{r} \right), \quad (9)$$

где  $k_1 = 30,1 \cdot 10^5 \frac{\text{В}}{\text{м}}$ ,  $\text{м}^{1/2}$

Математическая модель электростатического поля короны была получена согласно следующим предположениям [16]:

- толщина зоны ионизации пренебрежимо мала;
- дрейфовая зона коронного разряда содержит только униполярные ионы;
- термической диффузией и рекомбинацией ионов можно пренебречь;
- подвижность ионов — величина постоянная;
- рекомбинация ионов имеет место в тонком граничном слое.

Текущая плотность в газовой среде:

$$j = qnbE = \rho bE, \quad (10)$$

где  $q$  — заряд иона,  $n$  — концентрация ионов,  $E$  — напряженность электростатического поля коронного разряда,  $\rho$  — плотность заряда,  $b$  — подвижность ионов:

$$b_+ = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad b_- = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Объемная плотность заряда у поверхности электрода:

$$\rho_r = I / (2\pi r b E_r), \quad (11)$$

где  $I$  — величина электрического тока короны  $y$  поверхности электрода.

Результаты математического моделирования параметров установки для высоковольтной электростатической активации приведены на (см. рис. 4-6).

**Выводы.** Расчеты показали, что комбинированное электростатическое поле коронного разряда устанавливается за 4 мс. При диаметре поперечного сечения электрода  $d=0,6$  мм, расстоянии между электродами  $2a=20$  мм, потенциале  $U=25$  кВ и величине тока короны на единицу длины  $y$  поверхно-

сти електрода  $I=0,5$  мА/м об'ємна плотність заряду становить  $170\mu\text{Кл/м}^3$  ( $10^6$  окремо заряджених іонів в  $1\text{ мм}^3$ ). В мертвій точці ( $x=a, y=a$ ) іони відсутні. В той же час уже на відстані  $0,01a$  від мертвої точки об'ємна плотність заряду залишається достатньо великою  $85\mu\text{Кл/м}^3$ . Коронний розряд не стабільний, тому положення мертвої точки  $x=a+\delta$  ( $y=a+\delta$ ) змінюється вздовж висоти трубчастого циліндра. Таким чином, будь-яка цементна частинка не може пройти через циліндр, не зустрічаючи на своєму шляху потік іонів, що забезпечує високу ефективність розробленого пристрою в порівнянні з відомими аналогами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Damtoft J.S., Herfort D., Yde E. Concrete binders, mineral additions and chemical admixtures: state of the art and challenges for the 21st century // Proceedings of the International Conference "Creating with Concrete". — Dundee (Scotland), 1999. — P. 1-15.
2. Куцан Ю.Г. Перспективи використання відходів теплоенергетичного комплексу в будівельній індустрії України / Ю.Г. Куцан // Будівельні матеріали та вироби. — 2001. — № 3. — С. 5.
3. Маторин Є.М. Загальний стан справ у сфері поводження з відходами України /Є.М. Маторин // Будівельні матеріали та вироби. — 2001. — № 5-6. — С. 14
4. Брагинский В.Г., Попов В.В. Экономичные виды бетонов с использованием топливных отходов ГРЭС Украины // Современные проблемы строительства. — Вып. 3 (8). — Донецк: ПромстройНИИпроект, 2005. — С.231-236
5. Резниченко П.Т., Чехов А.П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности. Справочник. — Днепропетровск: Промінь, 1979. — 174 с.
6. Баженов Ю.М. Современная технология бетона // Технологии бетонов. — 2005. — №6. — С. 6-8.
7. Предтеченский М.В. Влияние кремнеземной пыли на формирование свойств высокопрочных бетонов // Будівельні матеріали, обладнання, технології ХХІ століття. — 2001. — № 11. — С. 8 - 9.
8. Collepardi M., Ogoumah Olagot J.J., Simonelli F., Collepardi S., Combination of Silica Fume, Fly Ash Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes // Proceedings of VII AIMAT Congress. — Ancona, Italy. — 2004.
9. Tanaka I., Koishi M., Shinohara K. A study on the process for formation of spherical cement through an examination of the changes of powder properties and electrical charges of the cement and its constituent materials during surface modification // Cement and Concrete Research. — 2000. — Vol 32. — P. 57-64.
10. Tanaka I., Koishi M., Shinohara K. Evaluation of the wettability of spherical cement particle surfaces using penetration rate method // Cement and Concrete Research. — 2002. — Vol 32. — P. 1161-1168.
11. Tanaka I., Suzuki N., Ono Y., Koishi M. A comparison of the fluidity of spherical cement with that of broad cement and a study of the properties of fresh concrete using spherical cement // Cement and Concrete Research. — 1999. — Vol 29. — P.553-560.
12. Зайченко Н.М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой: Монография. — Макеевка: ДонНАСА, 2009. — 207 с.
13. Матвиенко В.А. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин. - Макеевка: РИС, 1998. - 154 с.
14. Zaichenko N., Golodenco N., Khalyushev A. The effect of electrostatic activation parameters on the rheologic and strength properties of fine grained concrete // J. of Civil Engineering and Management. — 2007. — Vol. XIII, № 3. — P. 237-244.
15. Bohm J. Electrostatic precipitators, Elsevier, Amsterdam, 1982.
16. Caron A., Dascalescu L. Numerical modeling of combined corona-electrostatic fields // J. Electrostatics 61 (2004). — P. 43-55.

О. К. ХАЛЮШЕВ

# ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ СПОСОБИ МОДИФІКУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ БЕТОНУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

В результаті аналізу літературних даних встановлено, що серед існуючих електрофізичних способів модифікування особливої доцільності набувають роботи, пов'язані зі зміною властивостей поверхні частинок цементу і мінеральних добавок. Розроблено установку для активації поверхневих шарів мінеральних компонентів бетону за допомогою високовольтного електростатичного поля.

Розрахунки показали, що комбіноване електростатичне поле коронного розряду встановлюється за 4 мс. При діаметрі поперечного перетину електроду  $d=0,6$  мм, відстані між електродами  $2a=20$  мм, потенціалі  $U=25$  кВ і величині струму корони на одиницю довжини біля поверхні електроду  $I=0,5$  мА/м об'ємна щільність заряду становить  $170\mu\text{Кл/м}^3$  ( $10^6$  окремо заряджених іонів в  $1\text{ мм}^3$ ).

**коронний розряд, матриця електродів, камера електризації, концентрація рухомих іонів**

O. K. KHALJUSHEV

LOWER PHYSICAL METHODS OF CONCRETE MINERAL COMPONENT MODIFYING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It was set that among the existent electrophysical methods of modifying the special expedience the works acquires related to the properties changing of particles properties of cement and mineral additives. There has been worked out the device surface layers of concrete mineral components by means high-voltage electrostatic field.

Calculations showed that the combined electrostatic field of corona discharge is set in 4 mil. When diameter of cross-section of electrode  $d=0,6$  mm. The distance between electrodes is  $2a=20$  mm, potential  $U=25$  кВ to the value of corona on the unit of length at the surface of electrode  $I=0,5$  mA/м the volume density of the charge is  $170\mu\text{Кл}/\text{м}^3$  ( $10^6$  of separately charged ions in (mm)).

**Corona discharge, matrix of electrodes, chamber of electrization, concentration of mobile ions**

**Халюшев Олександр Каюмович** — аспірант, асистент кафедри "Технології будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг". Наукові інтереси: дрібнозернисті бетони на основі композиційних цементів.

**Халюшев Александр Каюмович** — аспирант, ассистент кафедры "Технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог". Научные интересы: мелкозернистые бетоны на основе композиционных цементов.

**Khaljushcv Olexandcr Kajumovich** — the post-graduate student, the assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fine-grained concretes on the basis of composized cements.



УДК 666.974.2

**А. Н. ЕФРЕМОВ, А. Н. ЛИЩЕНКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ШЛАКА И ЗОЛЫ-УНОС ТЭС НА ЖАРСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Исследовано влияние добавок 20-60% каменноугольных молотого шлака и золы-унос ТЭС от массы смеси с портландцементом на жаростойкие свойства портландцементного камня. Выявлено влияние содержания различных видов золошлаковых отходов ТЭС на физико-механические свойства жаростойких портландцементных композиций: прочность, среднюю плотность и открытую пористость камня вяжущего при обычной температуре, после сушки и обжига при температуре 800° С.

Установлено, что введение 40% золошлаковых отходов вызывает в цементном камне, дегидратированном при 800° С, полное связывание СаО и перевод  $2\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$  в устойчивый  $\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$ . Это предотвращает гашение СаО и модификационное превращение  $2\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$  при охлаждении, способствует уплотнению и повышению остаточной прочности цементного камня после обжига при 800° С. Характер влияния добавки золошлаковых отходов на жаростойкие свойства портландцементного камня примерно такой же, как при использовании добавки более дорогого и дефицитного тонкомолотого шамота.

**жаростойкие бетоны, шлак и зола-унос ТЭС, физико-механические свойства**

**Введение.** При производстве жаростойких и огнеупорных бетонов применяют различные вяжущие: портландцемент с кислотными добавками, глиноземистые цементы, жидкостекольные и фосфатные вяжущие [1, 2].

По сравнению с плотными бетонами использование жидкостекольных и фосфатных вяжущих в теплоизоляционно-конструкционных и теплоизоляционных бетонах, особенно ячеистых, нерационально, т.к. при этом расход затворителя увеличивается в 2-3 раза. Это существенно увеличивает себестоимость футеровок, снижает их предельную температуру применения из-за значительного введения оксидов-плавней. Применять глиноземистые цементы в футеровках, работающих при температурах ниже 1200° С, экономически нецелесообразно, т.к. значительно более дешевый портландцемент обеспечивает примерно такие же термомеханические свойства бетонов.

Чистый портландцемент не является жаростойким, т.к. образующиеся при дегидратации СаО и  $2\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$  разрушают его. Первый за счёт неизбежного образования гидроксида кальция при охлаждении, второй в результате модификационного превращения белита из  $\beta$  в  $\gamma$ -форму [1-3].

Введение в портландцемент тонкомолотых добавок шамота, кварцевого песка, доменного гранулированного шлака в количестве 25-40% обеспечивает связывание СаО при температуре выше 700°С и перевод  $2\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\text{СаО}\cdot\text{SiO}_2$ , устойчивый при высоких и низких температурах. Это и придаёт портландцементному камню достаточно высокую жаростойкость, прежде всего за счёт сохранения после дегидратации 30-40% исходной прочности [1, 2].

Согласно [4] для изготовления ячеистых жаростойких бетонов на основе портландцемента в качестве добавки, обеспечивающей жаростойкость портландцементного камня, рекомендуется применять тонкомолотый шамот. Шамот связывает СаО, образующийся при дегидратации портландита, снижает основность дегидратированных гидросиликатов кальция, обеспечивая их перекристаллизацию в волластонит, устойчивый при температурах выше 750-800° С. Ячеистый бетон из таких композиций может использоваться до максимальной температуры 800-900° С [4].

Золошлаковые отходы ТЭС от сжигания каменного угля имеют огнеупорность в пределах 1450-1550°С. Также как и тонкомолотый шамот, за счет содержания кремнеземистого стекла, они способны оказывать такое же пуццолановое воздействие на портландит при обычной температуре и должны снижать основность дегидратированных продуктов твердения портландцемента при высоких температурах.

Как известно, на большинстве тепловых электростанций золошлаковые отходы образуются в виде шлаков песчаной фракции и тонкодисперсной золы-унос. В отличие от последней шлаки полностью аморфизированы, т.к. образуются из высоковязких алюможелезосиликатных расплавов [5]. Поэтому они должны проявлять более высокую пуццолановую активность по отношению к твердеющему портландцементу. Значительное количество оксидов железа (5-15%) в шлаках находится в виде FeO, а в золе-унос — в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, шлаки более плотные, чем золы-унос. На влияние указанных отличий различных видов золошлаковых отходов на физико-механические свойства камня обычных и жаростойких портландцементных композиций строительная наука внимание до сих пор практически не обращала.

**Цель работы** — определить влияние различных видов золошлаковых отходов ТЭС и их содержания на физико-механические свойства жаростойких портландцементных композиций.

**Объекты и методы исследований.** Физико-механические свойства цементного камня изучались на образцах-кубах с ребром 2 см, изготовленных из теста нормальной густоты. Все образцы твердели в нормальных условиях при температуре 20° С и при пропаривании по режиму 2+6+2 часа при температуре изотермической выдержки 85° С. Перед обжигом кубики просушивались в течение суток до постоянной массы при температуре 110° С. Обжиг производился по режиму: нагрев и охлаждение со скоростью 200° С/ч, выдержка при 800° С в течение 4 часов. Открытая пористость определялась по водопоглощению образцов с последующей (не предыдущей) сушкой.

**Экспериментальные исследования.** Интерпретация результатов. Результаты исследований, которые приведены в табл. 1, показывают, что активность портландцемента с добавкой 20-60% шлака после

**Таблица 1** — Зависимость активности вяжущих от вида и содержания золошлаковых отходов, условий и длительности твердения

№№ пп	Состав вяжущего, %			Предел прочности при сжатии, МПа, после					
	ПЦ I-500	шлак	зола	7 суток НТ	7 суток НТ+ сушки	28 суток НТ	28 суток НТ+ сушки	пропарк и	пропарк и+ сушки
1	100	-	-	<u>40,9</u> 73,4	<u>47,4</u> 85,1	<u>55,7</u> 100	<u>72,5</u> 130,2	<u>45,2</u> 81,1	<u>56,0</u> 100,5
2	80	20	-	<u>30,7</u> 68,1	<u>37,3</u> 82,7	<u>45,1</u> 100	<u>58,8</u> 130,4	<u>33,8</u> 77,5	<u>41,3</u> 91,6
3	60	40	-	<u>21,7</u> 64,3	<u>29,5</u> 87,3	<u>33,8</u> 100	<u>50,3</u> 148,8	<u>26,2</u> 75,4	<u>35,5</u> 105,0
4	40	60	-	<u>20,3</u> 66,0	<u>28,2</u> 91,7	<u>30,7</u> 100	<u>45,6</u> 148,5	<u>22,4</u> 73,0	<u>29,2</u> 95,1
5	80	-	20	<u>27,8</u> 76,2	<u>36,6</u> 100,3	<u>36,5</u> 100	<u>57,2</u> 156,7	<u>31,9</u> 87,4	<u>44,5</u> 121,9
6	60	-	40	<u>19,3</u> 82,5	<u>28,5</u> 121,8	<u>23,4</u> 100	<u>47,0</u> 200,8	<u>22,8</u> 97,4	<u>36,1</u> 154,3
7	40	-	60	<u>13,7</u> 85,6	<u>21,6</u> 135,0	<u>16,0</u> 100	<u>38,4</u> 240,0	<u>20,2</u> 126,2	<u>29,5</u> 184,4

28 суток нормального твердения на 24-92% выше, чем с аналогичным количеством золы-унос. Эта разница повышается с увеличением содержания добавок. Увеличение содержания добавок ведет практически к прямо пропорциональному снижению активности смешанных вяжущих.

Введение и повышение содержания шлака замедляет твердение вяжущих на ранней стадии. После 7 суток нормального твердения активность вяжущих с 20, 40 и 60% шлака снижается с 73,4 до 68,1, 64,3 и 56% от активности в 28-суточном возрасте соответственно. Введение золы также замедляет твердение вяжущих в ранние сроки, но при повышении ее содержания относительное снижение прочности наоборот уменьшается.

Шлак аналогичным образом снижает активность пропаренных композиций. Введение 20, 40 и 60% шлака снижает относительную прочность образцов с 81,1% до 77,5, 75,4 и 73,0% от прочности соответствующих составов, твердевших 28 суток в нормальных условиях.

Пропаривание значительно более благоприятно для композиций с золой-унос. С введением 20-60% золы относительная прочность образцов повышается до 87,4-126,2%. Примерно такое же влияние на прочность камня вяжущих оказывает сушка. В результате "сомозапаривания" сушка существенно сближает прочностные показатели композиций с одинаковым содержанием шлака и золы (табл. 2).

Введение 20-40% шлака увеличивает остаточную прочность камня вяжущих —  $R_{800}/R_{110}$  с 27,2% до 48 и 45,9% соответственно. Абсолютные показатели прочности возрастают с 19,7 до соответственно 28,2 и 23,1 МПа. При этом открытая пористость образцов незначительно, но снижается с 35,2% до 33,8-32,9%. При дальнейшем увеличении содержания шлака до 60% остаточная прочность цементного камня снижается до 37,9%, а абсолютная становится ниже, чем для бездобавочной композиции.

Такое же влияние на прочностные показатели и открытую пористость камня вяжущих характерно и при введении золы-унос. Однако абсолютные показатели прочности образцов соответствующих составов заметно ниже, а открытая пористость выше.

С введением и ростом содержания добавок происходит плавное, практически прямо пропорциональное снижение средней плотности обожженного камня вяжущих. При введении 20 и 40% шлака она снижается от 1835 до 1780 и 1715 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Аналогичные показатели для образцов с

**Таблица 2** — Зависимость физико-механических свойств портландцементного камня от вида и содержания золошлаковых отходов ТЭС

№№ составов по табл. 1	Предел прочности при сжатии, МПа, после		Средняя плотность после обжига, кг/м <sup>3</sup>	Открытая пористость после обжига, %
	28 суток НТ+сушка	28 суток НТ+ сушка+обжиг		
1	<u>72,5</u>	<u>19,7</u>	1835	35,2
	100	27,2		
2	<u>58,8</u>	<u>28,2</u>	1780	33,8
	100	48,0		
3	<u>50,3</u>	<u>23,1</u>	1715	32,9
	100	45,9		
4	<u>45,6</u>	<u>17,3</u>	1685	32,7
	100	37,9		
5	<u>57,2</u>	<u>24,9</u>	1710	33,7
	100	43,5		
6	<u>47,0</u>	<u>21,0</u>	1585	35,3
	100	44,7		
7	<u>38,4</u>	<u>16,2</u>	1515	43,0
	100	42,2		

добавкой золы-уноса значительно ниже и равны 1710 и 1585 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

По данным рентгенофазового анализа введение 40% золошлаковых отходов вызывает в цементном камне, дегидратированном при 800° С, полное связывание СаО и перевод 2СаО·SiO<sub>2</sub> в устойчивый СаО·SiO<sub>2</sub>. Это предотвращает гашение СаО и модификационное превращение 2СаО·SiO<sub>2</sub> при охлаждении, способствует уплотнению и повышению остаточной прочности цементного камня после обжига при 800° С.

**Выводы.** Таким образом, введение 20-40% золошлаковых отходов ТЭС, особенно шлака, повышает степень спекания портландцементного камня после, увеличивает его остаточную прочность и снижает среднюю плотность после обжига при 800° С. Характер влияния добавки золошлаковых отходов на жаростойкие свойства портландцементного камня примерно такой же, как при использовании добавки более дорогого и дефицитного тонкомолотого шамота и связан с переводом гидроксида и высокоосновного белита в воластонит.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. — М.: Промстройиздат, 1957. — 283 с.
2. Некрасов К.Д. Жаростойкий бетон на портландцементе / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова. — М.: Стройиздат, 1969. — 192 с.
3. Геллер Л. Термическое разложение гидросиликатов кальция // Третий международный конгресс по химии цемента. — М.: Госстройиздат, 1958. — С. 157-162.
4. ГОСТ 20910-82 Бетоны жаростойкие. Технические условия. Взамен ГОСТ 20910-75. Введ. 01.01.83. — М.: Государственный комитет по делам строительства, 1983. — 12 с.
5. Волженский А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.

О. М. ЄФРЕМОВ, Г. М. ЛІЩЕНКО

#### ВПЛИВ ДОБАВОК ШЛАКУ ТА ЗОЛИ-ВИНЕСЕННЯ ТЕС НА ЖАРОСТІЙКІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив добавок 20-60% кам'яновугільних меленого шлаку та золи-винесення ТЕС від маси суміші з портландцементом на жаростійкі властивості портландцементного каменю. Виявлено вплив вмісту різних видів золошлакових відходів ТЕС на фізико-механічні властивості жаростійких портландцементних композицій: міцність, середню густину та відкриту пористість каменю в'язучого при звичайній температурі, після сушки та випалювання при температурі 800° С.

Встановлено, що введення 40% золошлакових відходів викликає у цементному камені, дегідратованому при 800° С, повне зв'язування СаО і перехід 2СаО·SiO<sub>2</sub> у стійкий СаО·SiO<sub>2</sub>. Це попереджує гасіння СаО і модифікаційне перетворення 2СаО·SiO<sub>2</sub> при охолодженні, сприяє ущільненню і підвищенню залишкової міцності цементного каменю після випалу при 800° С. Характер впливу добавки золошлакових відходів на жаростійкі властивості портландцементного каменю приблизно такий же, як при використанні добавки більш дорогого та дефіцитного тонкомеленого шамоту.

**жаростійкі бетони, шлак і зола-винесення ТЕС, фізико-механічні властивості**

O. M. YEFREMOV, G. M. LISCHENKO

INFLUENCE OF SLAG ADDITIVES AND FLY ASH ON THE FIRE-RESISTANT PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT STONE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The additives of influence milled slag and fly ash (20-60%) from Portland cement mixture on fire resisting properties of Portland cement stone has been investigated. The influence of various kinds of ash-slag wastes land durability on physical and mechanical properties of fire h-resistant Portland cement compositions is revealed: durability, average tension and open porosity of stone astringent at usual the temperature 800<sup>0</sup> C, after drying and burning.

It is set that introduction 40% ash slag wastes, dehydrated at 800<sup>0</sup> C in the cement stone; complete binding CaO and transfer  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  in to steady  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . This prevents slaking CaO and modified transformation  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  at cooling, contributes compression and enhancing of remaining durability of cement stone after burning at 800<sup>0</sup> C the nature influence of additive of ash slag wastes on fire- resistant properties of Portland cement stone approximately the same, as at additive using of more expensive and scarce of fine milled shamotte.

**fire-resistant concretes, slag and fly ash, physical-mechanical properties**

**Єфремов Олександр Миколайович** — доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: в'язучі і бетони на основі промислових відходів, жаростійкі і вогнетривкі бетони.

**Ліщенко Ганна Миколаївна** — аспірант, асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'язучі та бетони.

**Ефремов Александр Николаевич** — доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов, жаростойкие и огнеупорные бетоны.

**Лищенко Анна Николаевна** — аспирант, ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

**Yefremov Olexander Mykolayevych** — doctor of engineering sciences, professor of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: astringents and concretes on the basis of industrial wastes, fire -resistant concretes.

**Lischenko Ganna Mykolaycna** — the post-graduate student, the assistant of the "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: astringents concretes.

УДК 666.92:517.9

**В. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, Т. В. ЛЯШЕНКО, С. А. КРЮКОВСКАЯ, Т. И. ПИЩЕВА**

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ФИБРЫ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАЗНЫХ СКОРОСТЯХ СДВИГА**

Анализируются полученные на ротационном вискозиметре данные о вязкости полимерминеральных композиций с полипропиленовой фиброй. Изменения вязкости при увеличении скорости сдвига описаны уравнениями Оствальда-Вейля для 26 составов технологических смесей. Зависимости параметров реологического уравнения от состава описаны пятифакторными квадратичными ЭС-моделями. Модели позволили охарактеризовать влияние фибры на эффективную вязкость композиций с разными видами редиспергируемого полимера и метилцеллюлозой разной молекулярной массы. В вычислительном эксперименте обнаружено, что при высокой скорости сдвига введение фибры может существенно снижать вязкость некоторых композиций.

**полипропиленовая фибра, редиспергируемый полимер, метилцеллюлоза, эффективная вязкость, темп разрушения, вычислительный эксперимент, эффект фибры**

**Введение.** Фиброармирование композиций на основе цемента, с одной стороны, повышает уровень свойств и долговечность затвердевших материалов, с другой, приводит к ухудшению удобоукладываемости смесей, вызывая к тому же кластеризацию и комкование [1, 2]. Для определения оптимального количества фибры, зависящего от свойств матрицы, необходимо знать реологические характеристики композиций. Информация о результатах прямых реологических измерений строительных смесей, содержащих фибру, крайне ограничена; используются технологические испытания [3].

Поэтому целесообразно вернуться к неисчерпанной информации, скрытой в данных уникального по информативности специально спланированного реологического эксперимента [4], выполненного на ротационном вискозиметре "Rotatron Brabander" (в Болгарской АН под руководством акад. Я. Иванова).

При анализе этих данных ранее [5, 6] уже успешно применялся синтетический подход [6], позволяющий определить параметры реологических уравнений [7], в частности, уравнения Оствальда-Вейля для псевдопластической неньютоновской жидкости, как функции от состава технологической смеси, описанные экспериментально-статистическими (ЭС) моделями. В данной работе этот подход используется для выявления закономерностей влияния полимерной фибры на реологические характеристики полимерминеральных композиций из сухих смесей.

**Условия и результаты эксперимента.** В эксперименте варьировались 5 рецептурных факторов  $X_i$ . Изменялись количество ( $X_1$ ) редиспергируемого полимерного порошка (RP) и тип порошка ( $X_2$ ) — одна из двух или бинарная смесь марок порошков Vinnapas [8] на основе полимеров винилового эфира (RE 523 Z и RI 551 Z, обозначенные  $V_{523}$  и  $V_{551}$ ). Варьировалась дозировка ( $X_3$ ) метилцеллюлозы (МС) двух молекулярных масс ( $15 \cdot 10^3$  и  $40 \cdot 10^3$  — по вязкости 2% водного раствора при 20° С, мПа с; обозначены  $MC_{15}$  и  $MC_{40}$ ), которые определяли четвертый фактор — вид метилцеллюлозы ( $X_4$ ). Пятый фактор ( $X_5$ ) — содержание полипропиленовой фибры (F) диаметром 14 мкм и длиной 12.5 мм. В табл. 1 показаны уровни варьирования факторов (дозировки компонентов в массовых частях на 100 м.ч. цемента) и их нормализация к  $|x_i| \leq 1$ . Количество, тонкость помола и минералогия

клинкерного цемента, количество (150 м.ч.) и крупность (до 0.315 мм) кварцевого наполнителя, а также водосодержание смеси (90 м.ч.) оставались постоянными.

По оптимальному плану эксперимента (2-го порядка на 5-мерном кубе) для 26 композиций получены кривые вязкости  $\eta(\dot{\gamma})$  и кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  в широком диапазоне скорости сдвига от 0.07 до 134 с<sup>-1</sup> (при увеличении и последующем уменьшении  $\dot{\gamma}$ ). Эти данные позволили [4-9], охарактеризовать и проанализировать влияние состава на тиксотропные свойства композиций и на параметры уравнения Оствальда-Вейля, аппроксимирующего рост вязкости при увеличении скорости,

$$\eta = K \cdot (\dot{\gamma})^m \quad \text{или} \quad \ln \eta = \ln K + m \cdot \ln \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где  $K$  — вязкость при единичной скорости ( $\eta_1$ , Па·с),  $m < 0$  — оценка темпа разрушения структурированной жидкости при сдвиговых деформациях (чем больше  $|m|$ , тем менее устойчива структура).

В данной работе для каждой из 26 композиций уравнениями (1) были аппроксимированы данные в более узком диапазоне скоростей,  $1 \leq \dot{\gamma} \leq 134$ , при средней ошибке неадекватности около 6%. Полученные 26 пар значений  $K$  и  $m$  позволили построить ЭС-модели 2-го порядка (2, 3), описывающие рецептурные поля этих реологических параметров, в координатах пяти рецептурных факторов.

$$\ln K = 5.26 \begin{array}{l} \pm 0 x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_1 x_3 \pm 0 x_1 x_5 \\ + 0.96 x_3 - 0.26 x_3^2 - 0.15 x_3 x_5 \\ + 0.26 x_5 \pm 0 x_5^2 \end{array} \quad (a) \quad \begin{array}{l} + 0.23 x_1 x_2 \\ - 0.21 x_2 x_3 \\ - 0.10 x_2 x_5 \\ \pm 0 x_1 x_4 \\ - 0.15 x_3 x_5 \\ - 0.07 x_4 x_5 \end{array} \quad (c) \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} + 0.50 x_2 + 0.11 x_2^2 \pm 0 x_2 x_4 \\ + 0.08 x_4 - 0.23 x_4^2 \end{array} \quad (b)$$

$$|m| = 0.67 \begin{array}{l} + 0.01 x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_1 x_3 \pm 0 x_1 x_5 \\ + 0.05 x_3 - 0.01 x_3^2 - 0.01 x_3 x_5 \\ + 0.04 x_5 \pm 0 x_5^2 \end{array} \quad (a) \quad \begin{array}{l} + 0.02 x_1 x_2 \\ - 0.02 x_2 x_3 \\ \pm 0 x_2 x_5 \\ - 0.02 x_1 x_4 \\ - 0.01 x_3 x_5 \\ - 0.01 x_4 x_5 \end{array} \quad (c) \quad (3)$$

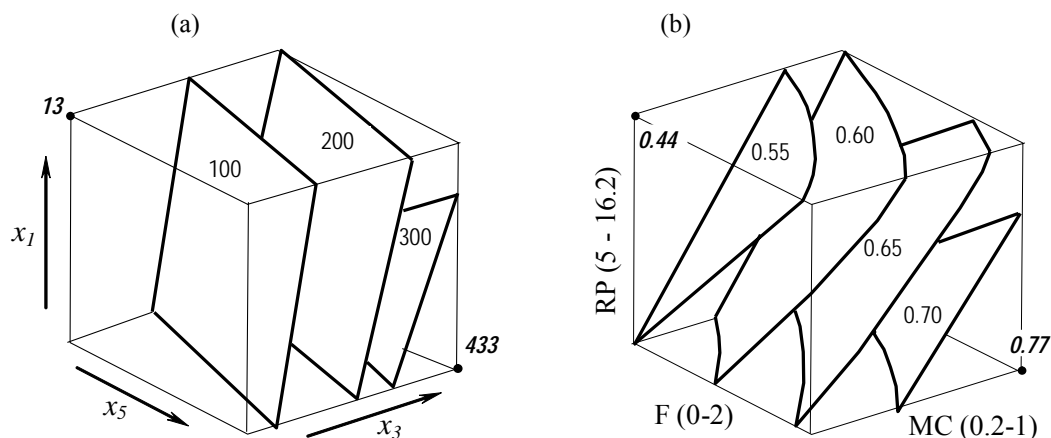
$$\begin{array}{l} + 0.04 x_2 + 0.01 x_2^2 + 0.01 x_2 x_4 \\ + 0.08 x_4 - 0.04 x_4^2 \end{array} \quad (b)$$

В структурированной форме моделей блоки выделены в соответствии с целью данной работы — проанализировать влияние именно полимерной фибры на реологические параметры качественно разных органоминеральных систем. Блок (а) описывает влияние дозировок фибры, полимерного компонента и метилцеллюлозы. В блоке (b) находятся эффекты перехода от одного типа V и MC к другому. Блок (с) характеризует синергизм факторов из (а) и (b). Такое структурирование облегчает локализацию влияния дозировок (RP, MC, F) для разных видов матрицы.

На рис. 1 показаны локальные поля  $K(x_1, x_3, x_5)$  и  $|m|(x_1, x_3, x_5)$  для композиций с полимерным порошком  $V_{523}$  и метилцеллюлозой  $MC_{40}$ , соответствующие моделям (4, 5), полученным из (2, 3) при  $x_2 = -1$ ,  $x_4 = +1$ .

Таблица 1 — Уровни факторов в эксперименте

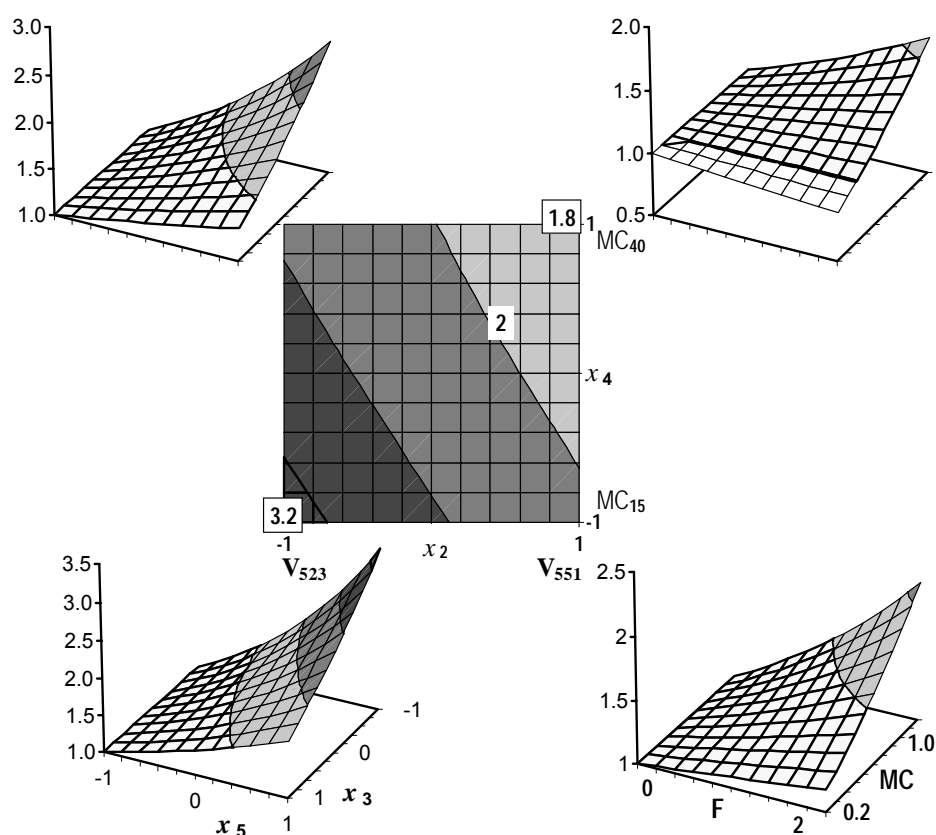
	Нижний $x_i = -1$	Центр $x_i = 0$	Верхний $x_i = +1$	Правило нормализации к $-1 \leq x_i \leq +1$
$X_1$	$5 = e^{1.61}$	$9 = e^{2.20}$	$16.2 = e^{2.79}$	$x_1 = (\ln X_1 - 2.20)/0.59$
$X_2$	$V_{523}$	$0.5V_{523} + 0.5V_{551}$	$V_{551}$	по табл. 1
$X_3$	0.2	0.6	1.0	$x_3 = (X_3 - 0.6)/0.4$
$X_4$	15	$27.5$ $(0.5MC_{15} + 0.5MC_{40})$	40	$x_4 = (X_4 - 27.5)/12.5$
$X_5$	0	1	2	$x_5 = (X_5 - 1)/1$



**Рисунок 1** — Изоповерхности вязкости при скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$  (а) и абсолютной величины темпа разрушения (б) для композиций с  $V_{523}$  и  $MC_{40}$ .

$$\ln K = 4.72 - 0.23x_1 \pm 0 \ x_1^2 \pm 0 \ x_1x_3 \pm 0 \ x_1x_5 + 1.22x_3 - 0.26x_3^2 - 0.15x_3x_5 + 0.30x_5 \pm 0 \ x_5^2 \quad (4)$$

$$|m| = 0.61 - 0.05x_1 \pm 0 \ x_1^2 \pm 0 \ x_1x_3 \pm 0 \ x_1x_5 + 0.07x_3 + 0.01x_3^2 - 0.01x_3x_5 + 0.05x_5 \pm 0 \ x_5^2 \quad (5)$$



**Рисунок 2** — Поля  $\eta_1 / \eta_1^*(x_3, x_5)$  для 4-х видов смесей ( $x_2, x_4 = \pm 1$ ) и их максимальные уровни в зависимости от вида.



Изменения вязкости при скорости  $1\text{с}^{-1}$  и темпа разрушения за счет изменения дозировок и полимера, и метилцеллюлозы, и фибры в композициях с этими марками РР и МС — в 33.3 и 1.75 раза соответственно. Причем максимальные уровни  $\eta_1$  и  $|m|$  оказываются при минимальном содержании полимера и максимальных МС и F.

Модели (2, 3) дают возможность не только охарактеризовать подобные изменения в композициях с любым "марочным" составом системы "полимер, метилцеллюлоза" (в исследованном диапазоне), но и выявить "эффект фибры", используя предложенный в 70-х годах [10, с. 152] методический прием, позволяющий сравнивать по свойствам многообразие модифицированных составов с многообразием соответствующих эталонов. На рис. 1 им соответствует задняя грань кубов — эталонная плоскость, где фибра отсутствует.

**Анализ влияния фибры (условия и результаты вычислительного эксперимента).** Подстановка в уравнение (4) значения  $x_5 = -1$  дает модель (6), описывающую уровень  $\ln K$  эталонных композиций с  $V_{523}$  и  $МС_{40}$  в плоскости эталонных дозировок ( $x_1, x_3, -1$ ). Разность (4) и (6) дает модель (7) изменений логарифма вязкости этих композиций (при скорости 1) только за счет фибры. Аналогично получена модель (8) влияния фибры на  $|m|$ .

$$\ln K = 4.425 - 0.233x_1 + 1.364x_3 \pm 0x_1^2 - 0.255x_3^2 \pm 0x_1x_3 \quad (6)$$

$$\Delta \ln K = 0.298 - 0.146x_3 + 0.298x_5 - 0.146x_3x_5 \quad (7)$$

$$\Delta |m| = 0.047 - 0.011x_3 + 0.047x_5 - 0.011x_3x_5 \quad (8)$$

Такие же модели получены для 9 комбинаций марок V и МС — в соответствии с планом полного факторного эксперимента 2-го порядка на квадрате  $\{x_2, x_4\}$  (4 в вершинах квадрата — с монокомпонентами, 5 в центре и серединах ребер — с бинарными смесями марок). Таким образом, для 9 видов композиций ( $x_2, x_4$ ) определены зависимости от дозировок РР, МС и F ( $x_1, x_3, x_5$ ) изменения реологических характеристик по отношению к соответствующим смесям без фибры. Как и в (7-8), во всех моделях приростов (вязкости при скорости 1 и темпа разрушения) эффекты, связанные с дозировкой полимера (фактором  $x_1$ ), незначимы.

Независящий от RC уровень прироста  $\eta_1$  за счет фибры (отношения  $\eta_1$  к вязкости эталонной композиции без фибры  $\eta_1^*$ , равного  $\exp[\Delta \ln K]$ ) в зависимости от ее содержания в смеси и от количества метилцеллюлозы показан на рис. 2 для 4 видов композиций (в вершинах квадрата  $\{x_2, x_4\}$ ). На квадрате отображен максимальный прирост, при максимальных дозировках фибры ( $F = 2\%$ ) и минимальном МС, в зависимости от вида композиции.

Прирост  $|m|$  оказался не зависящим от марки виннапаса, а для разных видов метилцеллюлозы сохраняется характер зависимости  $\Delta |m|(x_3, x_5)$ , показанный на рис. 3 (при  $x_4 = +1$ ).

Знание зависимостей эффектов фибры на параметры  $K$  и  $m$  реологического уравнения (1) от состава смеси позволяет определить эффект фибры на вязкость любой композиции при любой скорости.

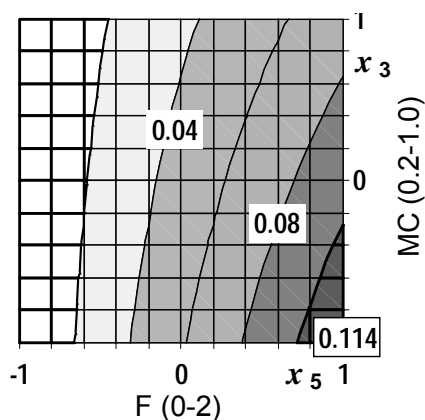


Рисунок 3 — Зависимость  $\Delta |m|(x_3, x_5)$  для смесей  $МС_{40}$ .

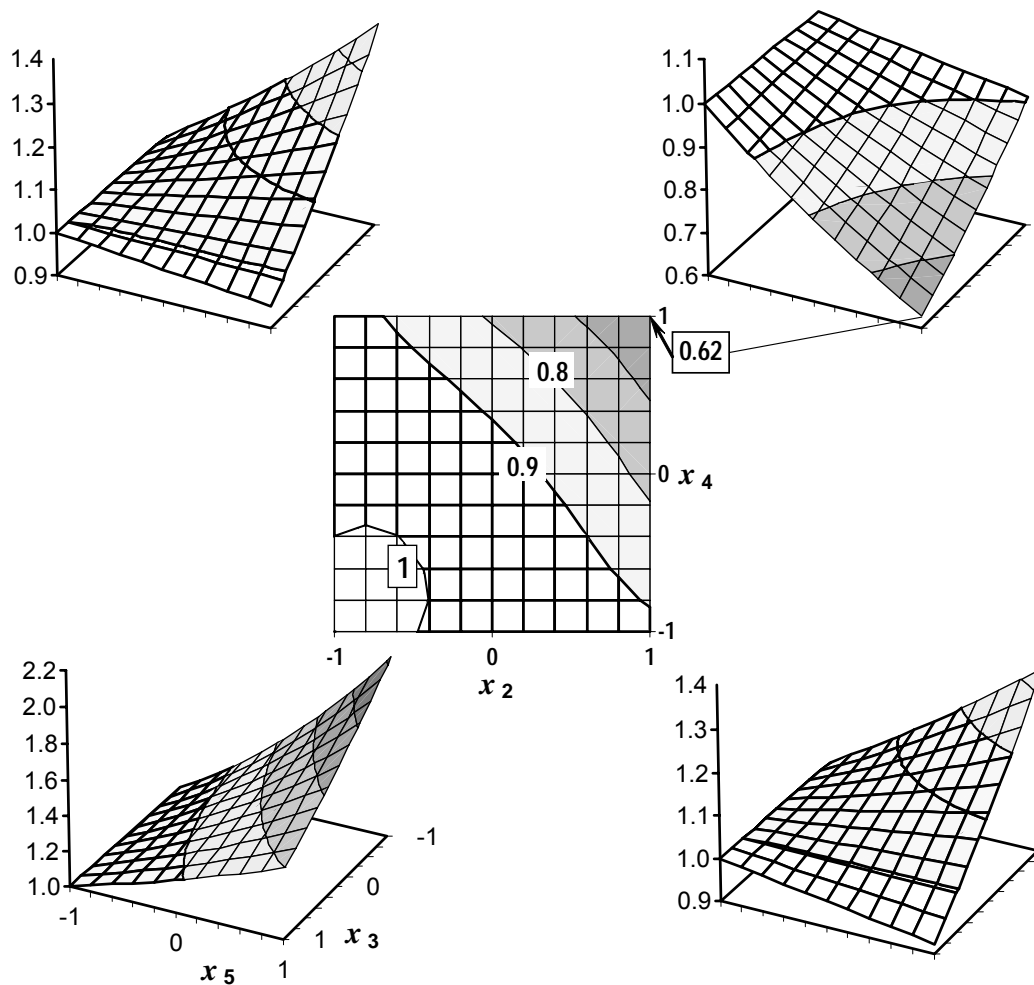


Рисунок 4 — Поля  $\eta_{134} / \eta_{134}^*(x_3, x_5)$  для 4-х видов смесей ( $x_2, x_4 = \pm 1$ ) и их максимальные уровни в зависимости от вида.

сти  $\eta'$  (в исследованном диапазоне).

Так, уравнение (9), характеризующее эффект фибры на вязкость композиций с  $V_{523}$  и  $MC_{40}$  при скорости  $134 \text{ c}^{-1}$  ( $\ln 134 = 4.9$ ), получено подстановкой в (1) моделей (7, 8).

$$\Delta \ln \eta_{134} = \ln \eta_{134} - \ln \eta_{134,0} = \Delta \ln K + 4.9 \Delta m = 0.068 - 0.092x_3 + 0.068x_5 - 0.092x_3x_5 \quad (9)$$

Эффект фибры  $\frac{\eta_{134}}{\eta_{134}^*} = \exp[\Delta \ln \eta_{134}]$  изменение вязкости  $\eta_{134}$  относительно вязкости  $\eta_{134}^*$  смесей

того же состава, но без фибры — показан на рис. 4. При повышенных скоростях сдвига введение фибры приводит к снижению вязкости многих композиций тем больше, чем больше содержание метилцеллюлозы. Пластификация (в среднем на 20%) наблюдается примерно у половины марочных составов системы "полимер, метилцеллюлоза" (не считая неокрашенной "зоны безразличия" на рис. 4). Максимальное снижение (на 40%) отмечается у композиций с  $V_{551}$  и  $MC_{40}$  ( $x_2 = x_4 = +1$ ).

Эффект пластификации при введении определенного количества фибры, вероятно, можно объяснить тем, что при большой скорости происходит распрямление полипропиленовых волокон вдоль потока. При этом в движущейся неньютоновской жидкости могут образовываться ассоциаты из элементов дисперсной фазы, приводя к утолщению экзоассоциативных жидких слоев [11]. Увеличение степени разрушения структуры матрицы за счет полимерной фибры менее вероятно, чем в случае жесткой стальной фибры [1].

**Заключение.** Построенные по данным рационально спланированного реологического эксперимен-

та ЭС-модели зависимостей параметров уравнения Оствальда-Вейля от состава полимерминеральных композиций с полипропиленовой фиброй позволили охарактеризовать ее влияние на эффективную вязкость смесей. В вычислительном эксперименте обнаружено, что при высокой скорости сдвига введение фибры может существенно снижать вязкость некоторых композиций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuder K., Ozyurt N., Mu E., Shah S. Rheology of fiber-reinforced cement systems using a custom built rheometer. — Brittle Matrix Composites 8 : Proc. 8th Int. Symp. BMC8. — Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK, 2006. — P. 431-439.
2. Ponikiewski T. Investigation on random distribution of fibres in cement composites. - Brittle Matrix Composites 9 : Proc. 9th Int. Symp. BMC9. — Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., IFTR, 2009. — P. 131-138.
3. Greim M. Rheology of Building Materials, 17th Conference, Univ. of Applied Science, Regensburg, March 2008. — Applied Rheology. — 2008. — V. 18, N 6. — P. 375-377.
4. Ляшенко Т.В. Использование метода Монте-Карло при анализе взаимосвязи между полями реологических показателей композиций для отделочных работ / Т.В. Ляшенко, В.А. Вознесенский, Т.И. Пищева, Я. Иванов / Вісник Одес. ДАБА. — Одеса: Місто майстрів, 2001. — Вип. 3. — С. 57-64.
5. Ляшенко Т.В., Методы компьютерного материаловедения при анализе взаимосвязи реологических показателей композиций / Т.В. Ляшенко, В.А. Вознесенский // Вісник ДонДАБА. Композиційні матеріали для будівництва: Зб. наук. пр. — Макіївка: ДонДАБА, 2001. — Вип. 2001-1(26). — С. 67-74.
6. Вознесенский В.А. ЭС-модели "КОНСТАНТ" квазифундаментальных моделей в компьютерном строительном материаловедении / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко // Науковий вісник будівництва. — Харків: ХДТУБА. — 2007. — Вип. 42. — С. 39-45.
7. Шрам Г. Основы практической реологии и реометрии. / Г. Шрам— М.: КолосС, 2003. — 312 с.
8. Карапузов Е.К., Лутц Г., Герольд Х., Толмачев Л.Г., Спектор Ю.П. Сухие строительные смеси. / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд, Л.Г. Толмачев, Ю.П. Спектор. — Киев: Техніка, 2000. — 225 с.
9. Т.В. Ляшенко. Влияние полимерной фибры на тиксотропию полимерминеральных композиций для ремонта железобетонных конструкций / Т.И. Ляшенко, Пищева, С.А. Крюковская, Б.Л. Огарков. // Будівельні конструкції: Сучасні технології бетону. — К.: НДІБК. — 2009. — Вип. 56. — С. 392-399.
10. Вознесенский В.А. Принятие решений по статистическим моделям. — В.А. Вознесенский, А.Ф. Ковальчук — М.: Статистика, 1978. — 192 с.
11. Вознесенский В.А. Полиmodalность распределения толщины межзеренных слоев как причина уменьшения эффективной вязкости / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тез. докл. VI всесоюз. симпоз. — Рига, 1989. — С. 92-94.

## В. А. ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ, Т. В. ЛЯШЕНКО, С. А. КРЮКОВСЬКА, Т. І. ПІЩЕВА ВПЛИВ ПОЛІМЕРНОЇ ФІБРИ НА ЕФЕКТИВНУ В'ЯЗКІСТЬ ПОЛІМЕРМІНЕРАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПРИ РІЗНИХ ШВИДКОСТЯХ ЗСУВУ Одеська державна академія будівництва та архітектури

Аналізуються отримані на ротаційному віскозиметрі дані про в'язкість полімермінеральних композицій з поліпропіленовою фіброю. Зміни в'язкості при збільшенні швидкості зсуву описані рівняннями Оствальда-Вейля для 26 складів технологічних сумішей. Залежності параметрів реологічних рівнянь від складу описані п'ятифакторними квадратичними ЕС-моделями. Моделі дозволили охарактеризувати вплив фібри на ефективну в'язкість композицій з різними видами полімеру, що редиспергується і метилцелюлози різної молекулярної маси. В обчислювальному експерименті виявлено, що при високій швидкості зсуву введення фібри може істотно знижувати в'язкість деяких композицій.

**поліпропіленова фібра, полімер, що редиспергується, метилцелюлоза, ефективна в'язкість, темп руйнування, обчислювальний експеримент, ефект фібри**

V. A. VOZNESENSKY, T. V. LYASHENKO, S. A. KRYUKOVSKAYA, T. I. PISHCHEVA  
INFLUENCE OF POLYMERIC FIBRES ON EFFECTIVE VISCOSITY OF POLYMER-MINERAL COMPOSITIONS AT VARIOUS SHEAR RATES

Odessa State Civil Engineering and Architecture Academy

The data of viscosity of polymer-mineral compositions with polypropylene fibre obtained on the rotational viscometer have been analyzed. Viscosity changes with increasing of shear rate have been described by Ostwald-de-Waele equations for twenty six compositions of technological mixtures. Dependences of the parameters of Theological equation on the composition have been described by 5-factor quadratic experimental-statistical models. The models allowed to define the influence of fibre on effective viscosity of compositions with redispersed polymer of different kinds and methylcellulose of different molecular masses have been characterised. In computer experiment it was discovered that under high shear rate the introduction of fibre can essentially decrease the viscosity of some compositions.

**polymer-mineral compositions, redispersed polymer, methylcellulose, effective viscosity, rate of destruction, computer experiment, effect of fibre**

**Вознесенський Віталій Анатолійович** — доктор технічних наук, професор кафедри "Процеси та апарати в технології будівельних матеріалів" (ПАТБМ) Одеської державної академії будівництва та архітектури (ОДАБА), заслужений діяч науки і техніки України, дійсний член Міжнародної інженерної академії (МІА) і голова Наукової ради з комп'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: експериментально-статистичне моделювання і оптимізація композитів.

**Ляшенко Тетяна Василівна** — доктор технічних наук, професор кафедри прикладної та обчислювальної математики і САПР ОДАБА, член-кореспондент МІА, член Наукової ради з комп'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: математичне моделювання і комп'ютерні технології в дослідженнях будівельних матеріалів.

**Крюковська Світлана Андріївна** — магістр, аспірантка кафедри прикладної та обчислювальної математики і САПР. Наукові інтереси: реологія композиційних матеріалів.

**Пищева Тетяна Іванівна** — кандидат технічних наук, доцент кафедри "Міське будівництво та господарство". Наукові інтереси: матеріали для ремонтно-відновних робіт міської інфраструктури.

**Вознесенский Виталий Анатольевич** — доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры (ОГАСА), заслуженный деятель науки и техники Украины, действительный член Международной инженерной академии (МИА) и председатель Научного совета по компьютерному материаловедению МИА. Научные интересы: экспериментально-статистическое моделирование и оптимизация композитов.

**Ляшенко Татьяна Васильевна** — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры прикладной и вычислительной математики и САПР ОГАСА, член-корреспондент МИА и член Научного совета по компьютерному материаловедению МИА. Научные интересы: математическое моделирование и компьютерные технологии в исследованиях строительных материалов.

**Крюковская Светлана Андреевна** — магистр, аспирантка кафедры прикладной и вычислительной математики и САПР ОГАСА. Научные интересы: реология композиционных материалов.

**Пищева Татьяна Ивановна** — кандидат технических наук, доцент кафедры "Городское строительство и хозяйство". Научные интересы: материалы для ремонтно-восстановительных работ городской инфраструктуры.

**Voznesensky Vitaliy Anatolievych** — D.Sc., Professor, professor of Processes and apparatuses in the "Building Materials Technology" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Honorary Scientist of Science and Engineering of Ukraine, Full Member of International Academy of Engineering and the Chair man of Scientific Council on Computer-Materials Sciences. Scientific interests: experimental and statistical modeling and optimization of composites.

**Lyashenko Tatiana Vasilievna** — D.Sc., Professor, professor of the "Applied and Computer Mathematics and Computer-Aided Design Systems" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Correspondent Member of International Academy of Engineering and the member of the Scientific Council on Computer Materials Sciences". Scientific interests: mathematical modeling and computer technologies in researches of building materials.

**Kryukovskaya Svetlana Andreevna** — M.Sc., post-graduate student of the "Applied and Computer Mathematics and Computer-Aided Design Systems" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theology of compositional materials.

**Pishcheva Tatiana Ivanovna** — Ph.D., assistant professor of the "Municipal Construction and Economy" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: materials for repair-restoration works of municipal infrastructure.

УДК 624.131.1(075.32)

**Б. Д. ГОЛОЛОБОВ<sup>а</sup>, А. Г. ШАРАБАРИН<sup>а</sup>, К. Г. БЕЛАШЕНКО<sup>а</sup>, И. Н. КОВАЛЕВ<sup>б</sup>, Э. М. ХАБИБУЛЛИН<sup>с</sup>,  
С. А. НЕЧИПОРЕНКО<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Дружковский жилищно- коммунальный колледж, <sup>б</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>с</sup>Частное предприятие "Хабибуллин Р.М."

## **РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КРЫШЕК ЛЮКОВ СМОТРОВЫХ КОЛОДЦЕВ**

Приведен анализ существующих крышек люков смотровых колодцев, используемых в городских водопроводных, канализационных, отопительных и телефонных сетях.

Предложена конструкция железобетонной крышки люка со сферической наружной поверхностью, отличающаяся от существующих крышек небольшим весом, оптимальным армированием бетона, использованием в бетонной смеси предварительно пробужденного гранулированного шлака с определенным зерновым составом.

Диаметр крышки люка 626 мм, масса — 38 кг, номинальная нагрузка — 40 кН, стоимость реализации — 100 грн.

Для изготовления крышек люков рекомендуется использовать специальные деревянные и металлические формы.

Крышка предназначена для установки на пешеходных зонах и зонах зеленых насаждений.

Результаты эксплуатации опытной партии крышек люков, установленных на канализационных водопроводных и отопительных системах, в течение 3-х лет показали, что по своей работоспособности они не уступают традиционно используемым крышкам люков смотровых колодцев.

**крышка люка, смотровой колодец, назначение, конструкция, технические характеристики, результаты испытаний**

Экономия материальных ресурсов и использование вторичного сырья является стратегическим направлением развития и дальнейшего прогресса строительной индустрии. Существующие городские водопроводные, канализационные, отопительные и телефонные сети оборудованы смотровыми колодцами, в горловине которых установлены металлические люки с крышками. В настоящее время неудовлетворительное техническое состояние смотровых колодцев, в основном, обусловлено отсутствием (хищением) металлических крышек люков.

Металлическая крышка люка конструктивно выполнена в виде несущей плоской или сферической оболочки с расположенными на ее поверхности внутренними и внешними вертикальными концентрическими ребрами и ребрами жесткости переменной высоты.

Масса металлической крышки составляет 42÷45 кг. Предельная разрушающая нагрузка — 250 кН [1].

Основным недостатком металлических крышек является их высокая стоимость (до 600 грн.) и возможность хищения с последующей сдачей в металлолом.

В качестве заменителей металлических крышек выпускаются полимерные крышки с фиксаторами и предельной разрушающей нагрузкой 30 кН, которые предназначены для установки в пешеходных

зонах и зонах зеленых насаждений [2]. Указанные крышки люков имеют высокую стоимость (до 400 грн.) и для их изготовления необходимы специальные полимеры и дорогостоящие формы.

Другим направлением по замене существующих металлических крышек люков являются крышки, выполненные из железобетона с металлическими ободами по периметру изделия [3]. Недостатками такой конструкции крышек являются значительная металлоемкость и стоимость изделия (до 180 грн.)

Целью настоящей работы являлось разработка конструкции крышки люка смотрового колодца с небольшим весом, малой металлоемкостью и использованием в качестве наполнителя бетона и заменителя части вяжущего, предварительно пробужденного гранулированного шлака, являющегося побочным продуктом металлургического производства [4].

Методика выполнения работы включала в себя:

- разработку конструкции крышки люка с небольшим весом и оптимальным армированием бетона;
- изучение и подбор требуемого зернового состава гранулированного шлака при предварительном его пробуждении;
- исследования характеристик бетонной смеси при замене части цемента пробужденным гранулированным шлаком;
- исследования по снижению металлоемкости изделия;
- подбор необходимого технологического оборудования для предварительного пробуждения гранулированного шлака и приготовления смеси;
- конструирование и изготовление форм для отливки изделия;
- изготовление и испытание опытных образцов крышек люков.

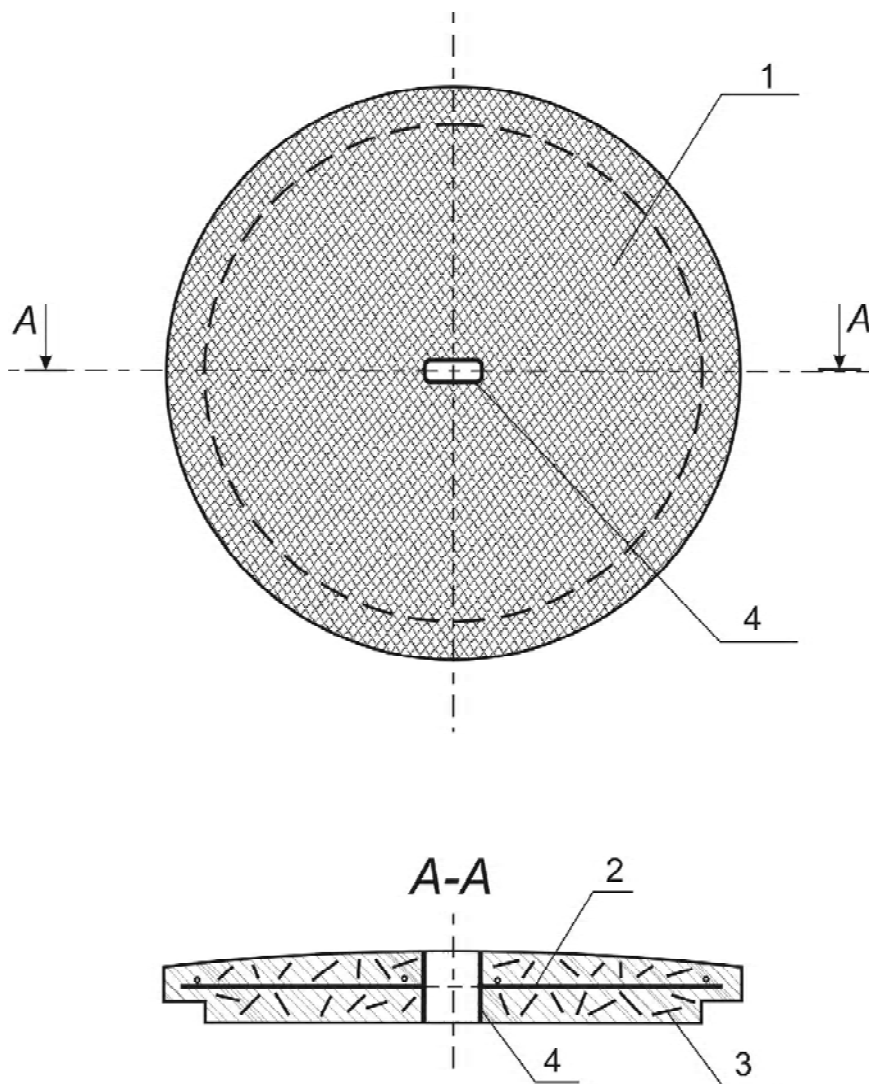


Рисунок 1 – Крышка люка смотрового колодца.

Предлагаемая крышка люка смотрового колодца (рис. 1) выполнена в виде сферической рифленой бетонной оболочки 1, в которой размещены армирующий каркас 2, фибра 3 и закладная деталь 4. Закладная деталь 4 предназначена для снятия (установки) крышки в люк, вентиляции смотрового колодца и, при необходимости, установки замка.

Конструктивно крышка спроектирована таким образом, что ее опорная часть, при установке в люк, располагается по всему периметру внутреннего кольцевого выступа люка. Это обеспечивает надежную фиксацию крышки в люке и препятствует попаданию грязи в смотровой колодец.

Для изготовления крышек люков использовался предварительно пробужденный гранулированный шлак с необходимым зерновым составом, портландцемент, добавки, улучшающие свойства смеси и повышающие специальные свойства бетона [5].

Затворение бетонной смеси водой осуществлялось в малогабаритном растворосмесителе периодического действия.

Отливка крышек люков выполнялась в специально изготовленных деревянных и металлических формах. Масса изготовленной крышки составляет 38 кг, номинальная нагрузка на крышку 40 кН. Ориентировочная стоимость реализации — 100 грн.

Внешний вид экспериментальной крышки люка смотрового колодца показан на рисунке 2.

Лабораторные испытания крышки под нагрузкой проводились следующим образом. На центр наружной сферической поверхности крышки, установленной в металлическом люке, накладывалась



**Рисунок 2** — Внешний вид экспериментальной крышки установленной в люке.



**Рисунок 3** — Крышка люка при лабораторных испытаниях нагрузкой.

жесткая резиновая прокладка. Сверху резиновой прокладки устанавливался металлический диск диаметром 150 мм с внутренним отверстием. Затем данная конструкция нагружалась силой 3,0 кН. Отношение площади опирания металлического диска на крышку к общей площади крышки составляло 1:16. При указанной нагрузке на испытуемом образце крышки трещин и разрушений бетона не наблюдалось.

На рисунке 3 показана крышка люка при лабораторных испытаниях нагрузкой.

Испытание крышки, под нагрузкой, до потери ее несущей способности (разрушения) планируется выполнить на следующем этапе исследований.

Промышленная проверка крышек люков осуществлялась путем их установки на канализационных водопроводных и тепловых колодцах в зоне зеленых насаждений. Опыт эксплуатации экспериментальных образцов крышек в течение 3 лет показал их надежность и работоспособность.

#### **Вывод.**

Снижение стоимости железобетонных крышек люков смотровых колодцев может быть достигнуто путем уменьшения массы изделия, экономии цемента и арматуры. Одним из путей решения поставленной задачи является: сферическая конструкция крышки люка; использование в бетоне предварительно пробужденного гранулированного шлака определенного зернового состава; оптимальное армирование бетона; использование специальных добавок, улучшающих свойства бетонной смеси и повышающих специальные свойства бетона.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Николаевская И.А., Горлопанова Л.А., Морозова Н.Ю. Инженерные сети и оборудование территорий, зданий и стройплощадок [Текст]: учебник для среднего профессионального образования / И.А.Николаевская, Л.А. Горлопанова, М.Ю.Морозова.- М.: Издательский центр " Академия", 2004. — 224 с. — 5100 пр. — ISBN5-7695-1460-4.
2. Бейербах Б.А., Инженерные сети, подготовка территории и зданий [Текст: учебное пособие] / В.А. Бейербах. — Ростов н/Д: Феникс, 2005. — 576 с. — 4000 пр. — ISBN5- 2220- 5623-6.
3. Декларацийний патент на корисну модель №10427, Україна E02D29/14, 2005 р.
4. Патент на корисну модель № 21926, Україна E02D29/14, 2007 р.
5. Братчун В.І., Золотарьов В.О., Пактер М.К., Беспалов В.Л. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів. [Текст]: [навчальний посібник] / В.І. Братчун, В.О. Золотарьов, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов. — Донецьк: друкарня Норд Комп'ютер, 2006. — 302 с. — 500 пр. — ISBN5- 7763-0351-6.

Б. Д. ГОЛОЛОБОВ<sup>а</sup>, О. Г. ШАРАБАРИН<sup>а</sup>, К. Г. БЕЛАШЕНКО<sup>а</sup>, І. М. КОВАЛЬОВ<sup>б</sup>,  
Е. М. ХАБІБУЛЛІН<sup>с</sup>, С. А. НЕЧИПОРЕНКО<sup>а</sup>

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ КРИШОК ЛЮКІВ ОГЛЯДОВИХ  
КОЛОДЯЗІВ

<sup>а</sup>Дружківський житлово-комунальний коледж, <sup>б</sup>Донбаська національна академія  
будівництва і архітектури, <sup>с</sup>Приватне підприємство "Хабибуллин Р.М."

Наведено аналіз існуючих кришок люків оглядових колодязів, які використовуються у міських водопровідних каналізаційних, опалювальних і телефонних мережах.

Запропоновано конструкцію залізобетонної кришки люка зі сферичною зовнішньою поверхнею, що відрізняється від існуючих кришок невеликою вагою, оптимальним відсотком армування бетону, використанням у бетонній суміші попередньо пробудженого гранульованого шлаку з необхідним зерновим складом.

Діаметр кришки люка — 626 мм, маса — 38 кг, номінальне навантаження — 40 кН, вартість реалізації — 100 грн. Кришка призначена для установки на пішохідних зонах і зонах зелених насаджень.

Для виготовлення кришок люків рекомендується використовувати спеціальні дерев'яні й металеві форми.

Результати експлуатації дослідної партії кришок люків, установлених на каналізаційних водопровідних і опалювальних системах, протягом 3-х років показали, що за своєю працездатністю вони не поступаються традиційно використовуваним кришкам люків оглядових колодязів.

**кришка люка, оглядовий колодязь, призначення, конструкція, технічні характеристики, результати випробувань**



B. D. GOLOLOBOV<sup>a</sup>, A. G. SHARABARIN<sup>a</sup>, K. G. BELASHENKO<sup>a</sup>, I. M. KOVALYOV<sup>b</sup>,  
E. M. HABIBULLIN<sup>c</sup>, S. A. NECHIPORENKO<sup>a</sup>

# THE RESOURCES DURING SAVING MANUFACTURING OF HATCH COVERS OF INSPECTION PITS

<sup>a</sup>Druzhkovka Housing Communal, <sup>b</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>c</sup>Private enterprise Habibullin R. M.

Here is the analyses of the existing hatch covers of inspection pits used in the municipal nets, water-supply, heating, telephone and engineering system.

It has been suggested the construction of ferroconcrete, hatch cover with external spherical surface distinguished the existing ones by small weight, optimum reinforcement using in concrete mixture of preliminary waken granulation slag with grain structure.

Diameter of hatch cover — 626 mm, mass — 38 kg, rated load — 40kN, manufacturing cost — 100 grn. The load is used in pedestrian and green planting zones.

For manufacturing of hatch covers special wooden and metal forms are recommended. The results of exploitation of the testing set of hatch covers installed in sewer nets, water-supply and heating system during 3 years showed that in the aspect of capacity of work ability they are just the same as traditionally used hatch loads of inspection pits.

**lid of hatch, inspection well, setting, construction, technical descriptions results of tests**

**Гололобов Борис Дмитрович** — магістр, викладач вищої категорії Дружківського житлово-комунального коледжу ДонНАБА. Наукові інтереси: використання відходів промислових виробництв для виготовлення будівельних виробів. Оцінка технічного стану будинків і споруд.

**Шарабарін Олександр Герасимович** — кандидат технічних наук, викладач спеціальних дисциплін Дружківського житлово-комунального коледжу ДонНАБА. Наукові інтереси: використання смітєвих залишків промислових виробництв у підземному будівництві. Оцінка технічного стану будівель.

**Белашенко Костянтин Григорович** — магістр будівництва, заступник директора Дружківського житлово-комунального коледжу ДонНАБА. Наукові інтереси: оцінка надійності елементів будівельних конструкцій. Розробка конструкцій форми (опалубки).

**Ковальов Ігор Миколайович** — кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри "Вищої прикладної математики та інформатики" ДонНАБА. Наукові інтереси: дослідження динамічних систем. Моделювання міцних характеристик бетонів при використанні промислових смітєвих залишків у якості заповнювачем в'язучого.

**Хабибулін Ернест Мударісович** — студент ДонНАБА. Наукові інтереси: вдосконалення технології виготовлення будівельних конструкцій при використанні смітєвих залишків промислових виробництв.

**Ничепоренко Сергій Олександрович** — студент 4-го курсу Дружківського житлово-комунального коледжу ДонНАБА. Наукові інтереси: вдосконалення технологій виготовлення будівельних виробів.

**Гололобов Борис Дмитриевич** — магистр, преподаватель высшей категории Дружковского жилищно-коммунального колледжа ДонНАСА. Научные интересы: использование отходов промышленных производств для изготовления строительных изделий. Оценка технического состояния зданий и сооружений.

**Шарабарин Александр Герасимович** — кандидат технических наук, преподаватель специальных дисциплин Дружковского жилищно-коммунального колледжа ДонНАСА. Научные интересы: использование отходов промышленных производств в подземном строительстве. Оценка технического состояния зданий.

**Белашенко Константин Григорьевич** — магистр строительства, заместитель директора Дружковского жилищно-коммунального колледжа ДонНАСА. Научные интересы: оценка надежности элементов строительных конструкций. Разработка конструкций форм (опалубки).

**Ковалев Игорь Николаевич** — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры "Высшая прикладная математика и информатика" ДонНАСА. Научные интересы: исследования динамических систем. Моделирование прочностных характеристик бетонов при использовании промышленных отходов в качестве заменителей вяжущего.

**Хабибуллин Эрнест Мударисович** — студент Донбасской Национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: совершенствование технологии, изготовления строительных конструкций при использовании отходов промышленных производств.

**Нечипоренко Сергей Александрович** — студент 4-го курса Дружковского жилищно-коммунального колледжа. Научные интересы: совершенствование технологии изготовления строительных изделий.

**Gololobov Boris Dmytrovych** — masters degree of High a lecturer category of the Druzkovka Housing — Communal college of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using industrial wastes manufacturing building wares. Estimation of the technical state of buildings and structures.

**Sharabarin Olexandr Gerasimovych** — candidate of engineering sciences of special disciplines of Druzkovka Housing — Communal college of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using industrial wastes in underground building. Estimation of the technical state of buildings.

**Belashenko Konstantine Grigorievych** — master`s degree of Building a deputy of the director of Druzkovka Housing-Communal college of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: estimation of reliability of building structures. Elaboration of constructions of forms.

**Kovalyev Igor Mykolayevych** — candidate of assistant professor of the "Applied high mathematics and Computer Science" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of dynamic systems. Modeling of characteristics durability of concrete using industrial wastes as the substitute of viscose substance.

**Khabibulin Ernest Mudarisovych** — a student of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: improvement of technology building constructions manufacturing using of industrial wastes .

**Nechiporenko Sergey Olexandrovych** — a student of Druzkovka Housing-Communal college of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: improvement of technology of construction wares manufacturing.

УДК 666.974.6:624.042.5

**В. Н. ЗАВЯЛОВ, Н. А. НЕВГЕНЬ, В. Н. НЕВГЕНЬ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ТЕМПЕРАТУРНО-УСАДОЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ КИСЛОТОСТОЙКОГО БЕТОНА АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ**

Экспериментально исследовано влияние повышенных температур на температурно-усадочные деформации кислотостойкого бетона автоклавного твердения на жидком стекле с тонкомолотыми добавками.

Установлено, что с повышением температуры нагрева бетона от 90° С до 200° С:

- коэффициент необратимых температурных деформаций уменьшается, а коэффициент обратимых температурных деформаций увеличивается;
- увеличивается величина деформаций усадки и скорость их протекания.

**кислотостойкий бетон автоклавного твердения, жидкое стекло, тонкомолотые добавки, золошлаковые отходы, температурно-усадочные деформации, повышенная температура, влажность**

При интенсивном развитии строительства и реконструкции объектов энергетической, химической, металлургической, нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности в качестве важнейшей и определяющей ставится задача дальнейшего повышения эффективности, интенсификации и качества строительной продукции. Здания и сооружения этих отраслей промышленности (дымовые трубы, силосные корпуса, грануляционные башни и др.) эксплуатируются в сложных условиях, сочетающих статические и динамические нагрузки; нестационарные температурно-влажностные, газовые и аэродинамические воздействия.

Высокая надежность, долговечность и экономичность этих объектов может быть обеспечена только при правильном выборе материалов конструкции и высоком качестве строительства.

В то же время в условиях быстрого развития тепловой энергетики решение проблемы утилизации золошлаковых отходов ТЭС приобретает большое народнохозяйственное значение, так как они занимают тысячи гектаров земель, загрязняют окружающую среду, отрицательно влияют на природу и здоровье людей. Вместе с тем золы и шлаки ТЭС являются эффективным сырьем для производства многих строительных материалов.

Автоклавная технология изготовления бетонных и железобетонных конструкций дает возможность заменить традиционные вяжущие типа портландцемента недефицитным сырьем — различного рода побочными продуктами: шлаками, золами твердых топлив.

Разработка составов, исследования свойств бетонов, дальнейшее развитие методов расчета бетонных и железобетонных конструкций, работающих в сложных условиях, являются актуальными и первоочередными задачами.

Расчет железобетонных сооружений из новых материалов, эксплуатирующихся в сложных температурных условиях, требует дополнительного обоснования их реальных свойств. В первую очередь это относится к исследованию новых видов бетонов при различных температурных условиях. В настоящей работе экспериментально исследованы температурно-усадочные деформации кислотостойкого бетона автоклавного твердения на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при повышенных

температурах.

Исследование температурно-усадочных деформаций кислотостойкого бетона автоклавного твердения на жидком стекле с тонкомолотым шлаком изучалось на призмах размером 150x150x600 мм при температурах нагрева 90° С, 120° С и 200° С.

Образцы изготавливались из бетона, состав который рекомендован Донецким ПромстройНИИпроектом. Предложенный состав бетона является модификацией высокопрочного кислотостойкого бетона, разработанного в лаборатории коррозии НИИЖБ, в котором в качестве мелкого наполнителя используется молотый шлак (отходы ТЭЦ), заменяя природный перлит. Состав бетона приведен в таблице 1.

Состав бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком на 1 м<sup>3</sup> смеси.

Изготовление образцов из бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком производилось в горизонтальном положении. Бетонная смесь укладывалась в металлические формы послойно. После укладки каждого слоя на 1/3 высоты производилось уплотнение бетонной смеси на вибростоле в течение 30 с. По окончании уплотнения бетонной смеси формы закрывались металлическими крышками и притягивались хомутами. Образцы вибрировались в течение 1-1,5 мин. Через 24 часа хранения в нормальных температурно-влажностных условиях образцы помещались в автоклав. Температурная обработка бетона производилась при температуре 173° С и давлении 8 атм в режиме 2-8-2 час. После автоклавирования образцы разопалубливались и хранились в нормальных условиях.

С целью разделения деформаций первого нагрева на температурные и усадочные, так как в этот период они развиваются одновременно, часть усадочных призм каждой серии была гидроизолирована двумя слоями фольги и слоем эпоксидного клея.

Исследование температурно-усадочных деформаций проводилось в специальных тепловых камерах. Регулирование температуры осуществлялось автоматически регуляторами МСРТ-12Т. Система автоматической регулировки температуры в камере была дублирована, чтобы исключить перегрев призм. Скорость подъема температуры в камере принималась 10 град/час. Температура бетона контролировалась хромель-копелевыми термопарами, заложенными в тело призм при бетонировании.

Масса удаленной влаги из тела призм при нагреве фиксировалась с помощью специальных рычажных весов.

Перед нагревом призмы оснащались индикаторами часового типа ИЧ-10 для замера продольных деформаций. Индикаторы устанавливались по боковым граням на базе 400 мм, при этом обеспечивалась точность измерения относительных деформаций, равная  $0,25 \cdot 10^{-5}$ . Ошибка измерений деформаций была мала и возникала только за счет нагрева кварцевых тяг, которые имеют коэффициент температурного расширения  $\alpha_{cw} = 0,4 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. Действительные значения деформаций определялись по формуле

$$a_d = a + \alpha_{cw} \cdot (t_2 - t_1) \cdot l, \quad (1)$$

где  $l$  — длина кварцевых удлинителей;  $t_1, t_2$  — температура удлинителей до и после нагрева;  $\alpha_{cw}$  — коэффициент температурного расширения кварца;  $a$  — замерянная деформация.

В период нагрева замер деформаций производился через каждые 2 часа, а затем с уменьшением скорости их протекания через 1-3 суток до затухания температурно-усадочных деформаций.

При первом нагреве до 90° С за 12 часов температурные деформации составили  $38,5 \cdot 10^{-5}$ . Дальнейшая выдержка в течение 4 часов привела к увеличению температурных деформаций на  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , затем

Таблица 1

№пп	Наименование материала	Вес, кг
1.	Жидкое стекло (натриевое), $\rho = 1,37$ г/см <sup>3</sup>	143
2.	Шлак молотый Донецкого завода камнелитых и керамических изделий	780
3.	Щебень гранитный, фракции 5-20 мм	1180
4.	Песок речной краснолиманский	270
5.	Замедлитель схватывания бетона – водный раствор NaOH, $\rho = 1,4$ г/см <sup>3</sup>	35

в бетоне начали заметно проявляться деформации температурной усадки, величина которых составила  $36,5 \cdot 10^{-5}$ , а затухание зафиксировано через 50 суток (рис. 1).

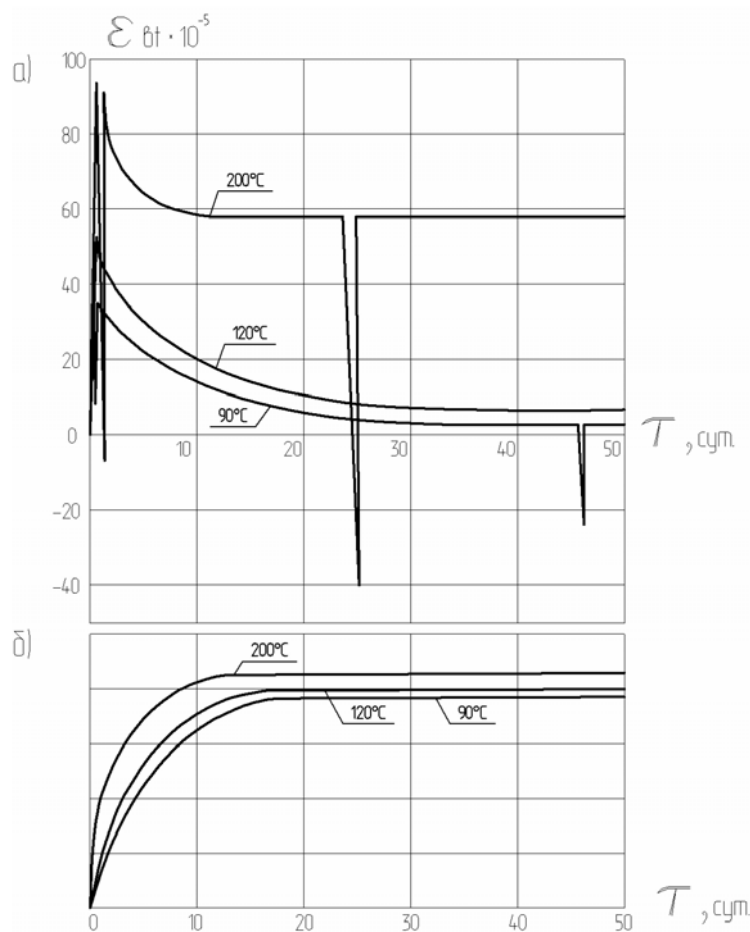
При первом нагреве до  $120^{\circ}\text{C}$  за 16 часов температурные деформации равнялись  $53,8 \cdot 10^{-5}$ . Выдержка в изотермическом режиме в течение 4 часов привела к увеличению температурных деформаций бетона на  $3,2 \cdot 10^{-5}$ . Дальнейший нагрев привел к заметному развитию деформаций температурной усадки в бетоне, которые практически затухли через 40 суток, их величина составила  $46 \cdot 10^{-5}$  (рис. 1).

При первом нагреве до  $200^{\circ}\text{C}$  за 24 часа температурные деформации составили  $96,4 \cdot 10^{-5}$ . Выдержка при этой температуре в течение 2 часов не привела к увеличению температурных деформаций, так как в бетоне интенсивно развивались деформации температурной усадки, которые затухли через 15 суток нагрева, их величина составила  $66,8 \cdot 10^{-5}$  (рис. 1).

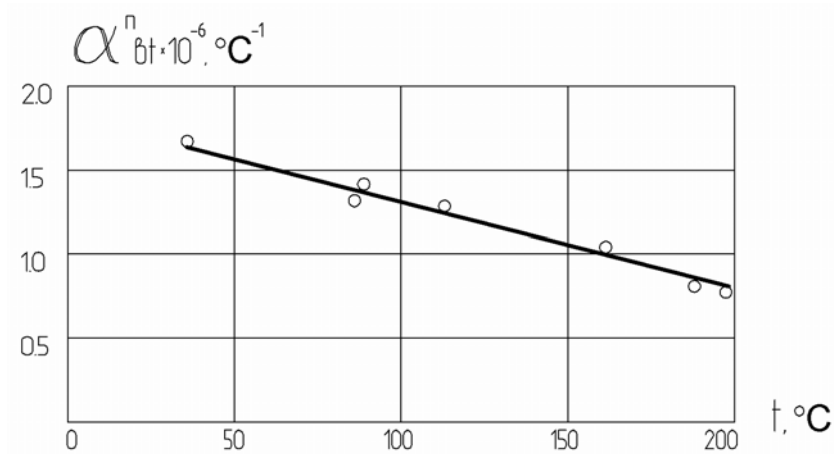
В работах [1, 2] установлено, что при первом кратковременном нагреве бетонных гидроизолированных призм температурная деформация бетона содержит две составляющие: обратимую температурную деформацию, которая исчезает после остывания бетона, и остаточную (необратимую) температурную деформацию, которая после остывания сохраняется.

Остаточные деформации бетона при  $90$ ,  $120$  и  $200^{\circ}\text{C}$  соответственно составили  $10$ ;  $12,5$  и  $16 \cdot 10^{-5}$  (рис. 1). Появление остаточных деформаций в бетоне автоклавного твердения объясняется в данном случае дополнительным твердением при нагреве непрореагировавших частиц бетона, что приводит к увеличению объема жидкостекольно-шлаковой композиции. Остаточные деформации появляются также из-за различных температурных деформаций влажного и сухого бетона и изменения его структуры при нагреве.

Остаточные температурные деформации характеризуются коэффициентом остаточных (необратимых) деформаций  $\alpha_{\text{вт}}^n$ , который для бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком уменьшается с повышением температуры (рис. 2).



**Рисунок 1** — Температурно-усадочные деформации (а) и изменение относительной влажности (б) бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при нагреве.



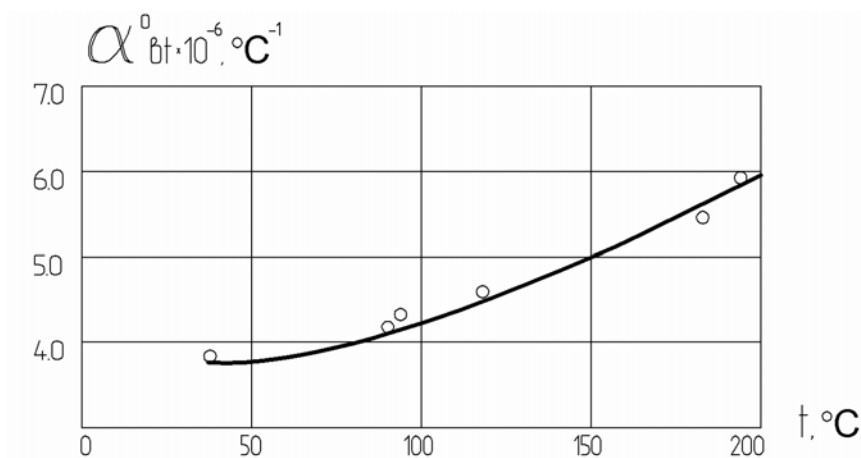
**Рисунок 2** — Изменение коэффициента остаточных температурных деформаций в зависимости от температуры нагрева.

Обратимые температурные деформации бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком в основном зависят от температуры нагрева при кратковременном нагреве 90, 120 и 200° С они составили соответственно 28, 42 и 107·10<sup>-5</sup>. Обратимые температурные деформации характеризуются коэффициентом линейной обратимой температурой деформации  $\alpha_{bt}^n$ , который возрастает с увеличением температуры нагрева (рис. 3).

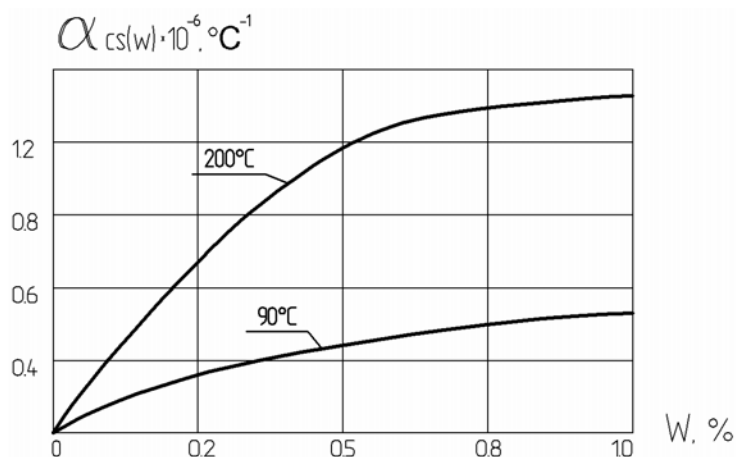
Деформации температурной усадки бетона при нагреве складываются из деформаций усадки за период подъема температуры и период изотермического нагрева [1, 3], которые определяются по влаготерям.

Первый нагрев до 90, 120 и 200° С приводит к различной интенсивности удаления влаги. К моменту достижения температуры нагрева влаготери составили соответственно 40, 50 и 75% от конечной величины, что повлияло на интенсивность развития деформаций усадки на первоначальной стадии (рис. 1). Начальная влажность бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком составила 3,75%, которая определялась путем выпаривания бетона в течении 24 часов при температуре 200° С. Температура нагрева также существенно влияет на скорость затухания температурно-усадочных деформаций, которое зафиксировано через 50, 40 и 15 суток соответственно для температур 90, 120 и 200° С (рис. 1).

Относительные деформации температурной усадки бетона при нагреве характеризуются коэффициентом линейной температурной усадки  $\alpha_{cs}(t)$ . При нагреве до 200° С  $\alpha_{cs}(t)$  зависит, в основном, от температуры [1].



**Рисунок 3** — Изменение коэффициента обратимости температурных деформаций в зависимости от температуры нагрева.



**Рисунок 4** — Изменение коэффициента линейной температурной усадки при 90 и 2000 С в зависимости от температуры и влажности бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком.

Для бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком экспериментально установлено существенное влияние температуры и влажности на коэффициент  $\alpha_{cs}(t, w)$  на всем диапазоне изменения влажности (рис. 4).

**Выводы:** 1. Температурные деформации бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком можно разделить на обратимые и необратимые. С повышением температуры — коэффициент необратимых температурных деформаций уменьшается, что является следствием развития деструктивных процессов в бетоне. Коэффициент обратимой температурной деформации возрастает с увеличением температуры нагрева.

2. Деформации усадки бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком с ростом температуры нагрева до 200° С увеличиваются и наблюдается более быстрое их затухание.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричевский А.П. Расчет железобетонных инженерных сооружений с учетом температурных воздействий / А.П. Кричевский. — М.: Стройиздат, 1984. — 148 с.
2. Кричевский А.П. Температурно-усадочные деформации бетона при повышенных температурах / А.П. Кричевский // Бетон и железобетон. — №1. — 1980.
3. Фомин С.Л., Ахмедов А.А. Усадка тяжелого бетона при повышенных температурах / С.Л.Фомин, А.А. Ахмедов // Бетон и железобетон. — №4. — 1977. — С. 21-23.
4. Гузев Е.Б. Кислотостойкий золошлаковый бетон / Е.Б.Гузев, А.М.Гиржиль, Ю.П.Чернышев, О.А.Пристромко В.А., Мавляв // Бетон и железобетон. — 1988. — №1. — С. 6-8.
5. Милованов А.Ф. Расчет жаростойких железобетонных конструкций / А.Ф. Милованов. — М.: Стройиздат. — 232 с.

#### В. М. ЗАВ'ЯЛОВ, М. О. НЕВГЕНЬ, В. М. НЕВГЕНЬ ТЕМПЕРАТУРНО-УСАДОЧНІ ДЕФОРМАЦІЇ КИСЛОСТОЙКОГО БЕТОНУ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДІННЯ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Експериментально досліджений вплив підвищених температур на температурно-усадочні деформації бетону автоклавного твердіння на рідкому склі з тонкомеленими добавками.

Встановлено, що з зростанням температури нагріву від 90° до 200° С:

— коефіцієнт необоротних температурних деформацій зменшується, а коефіцієнт оборотних температурних деформацій збільшується;

— збільшуватиметься величина деформацій усадки та швидкість їх перебігу.

**кислотостойкий бетон автоклавного твердіння, жидкое стекло, тонкомолоті домішки, золошлакові відходи, температурно-усадочні деформації, підвищена температура, вологість**

V. M. ZAV'ALOV, M. O. NEVGEN', V. M. NEVGEN'  
TEMPERATURE SHRINKAGE DEFORMATIONS OF ACID RESISTANT CONCRETE  
OF AUTOCLAVE HARDENING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It was experimentally investigated the influence of high temperatures on temperature shrinkage deformations of acid resistant concrete of autoclave hardening on liquid glass with fine milled additives. It is set that with increasing temperature concrete heating of from 90° N to 200° N:

- the coefficient of irreversible temperature deformations diminishes, and the coefficient of convertible temperature deformations is increased
  - the value of shrinkage deformations is and speed of their flowing.
- acid resistant , concrete of auto claw hardening, liquid glass, fine shrinkage additive ash and slag waster, temperature shrinkage deformations, high temperature humidity**

**Завялов В'ячеслав Миколайович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри "Залізобетонні конструкції" Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

**Невгенъ Микола Олександрович** — кандидат технічних наук, доцент кафедри "Залізобетонні конструкції" Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

**Невгенъ Вероніка Миколаївна** — магістрант кафедри "Залізобетонні конструкції" Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

**Завялов Вячеслав Николаевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры "Железобетонные конструкции" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

**Невгенъ Николай Александрович** — кандидат технических наук, доцент кафедры "Железобетонные конструкции" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

**Невгенъ Вероника Николаевна** — магистрант кафедры "Железобетонные конструкции" по специальности "Промышленное и гражданское строительство" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

**Zav'alov Vacheslav Mykolayovych** — the candidate of technical sciences, assistant professor of the "Reinforced-Concrete Constructions" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of influence of enhanceable temperatures and aggressive environment.

**Nevgen' Mykola Olexandrovych** — the candidate of technical sciences, assistant professor of the "Reinforced-Concrete Constructions" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of influence of enhanceable temperatures and aggressive environment.

**Nevgen' Veronica Mykolayevna** — magistrate of "Reinforced-Concrete Constructions" on specialty "Industrial and Civil Building" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of influence of enhanceable temperatures and aggressive environment.



УДК 625.852/853

**А. В. ГУБАРЬ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИТУМОПОЛИМЕРНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВЕ И В ПРОЦЕССЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ХОЛОДНОГО АСФАЛЬТОПОЛИМЕРБЕТОНА**

В статье описаны результаты исследований физико-химических процессов при производстве битумнополимерной эмульсии и холодного асфальтополимербетона.

Использование битумополимерных катионных эмульсий позволяет обеспечить равномерное распределение вяжущего по поверхности каменных материалов, уменьшить толщину пленки вяжущего в структуре холодного асфальтополимербетона, что позволяет значительно повысить долговечность дорожной одежды и снизить затраты на эксплуатацию автомобильных дорог.

**бутонал, асфальтополимербетон, битумополимерная эмульсия**

Использование битумополимерных эмульсий в составе литых холодных асфальтополимербетонных смесей позволяет обеспечить снижение энергоемкости производства асфальтобетонных смесей и улучшение условий труда при производстве их и строительстве нежестких дорожных одежд автомобильных дорог.

Снижение общих затрат энергии при использовании битумных эмульсий вместо вязких битумов достигает 1500-5000 МДж/т. Затраты электроэнергии уменьшаются в 1,3-1,5 раза, а экономия битума за счет уменьшения вязкости и лучшего распределения на минеральной поверхности достигает 30%.

Применение битумных эмульсий снижает затраты на транспортирование, продлевает срок хранения вяжущего, повышает уровень механизации производства и производительность труда.

Битумополимерная эмульсия рассматривается как дисперсная микрогетерогенная система, стабилизированная жидкостью в жидкости. В эмульсии различают две фазы: диспергированную (прерывистую или глобулярную) и диспергирующую (или непрерывную). На поверхности раздела фаз в эмульсиях между глобулами капелек битума и дисперсионной средой (вода), находится стабилизирующее вещество (эмульгатор) [1, 2].

П.А. Ребиндером [3] показано, что агрегативно-устойчивые эмульсии могут быть получены двумя способами: образованием на поверхности капелек диспергированного битума со стороны дисперсионной среды стабилизирующего адсорбционного слоя, структурно-механически препятствующего агрегированию и коалесценции частиц битума; понижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз "битум-вода" почти до нуля.

Ионогенные ПАВ ориентируются на границе раздела "битум — вода" таким образом, что неполярной частью они обращены к битуму, а полярной — к воде. В результате образуется двойной электрический слой, который уравнивает разность полярности фазы и среды, снижая поверхностное натяжение на границе их раздела. Стабилизирующее действие этого слоя объясняется тем, что он препятствует частицам приближаться на расстояния, меньшие от расстояний, на которые распространяется действие молекулярных сил [4-7].

П.А. Ребиндер указывает на возможность использования для получения устойчивых эмульсий метода выравнивания разности полярностей обеих существующих фаз за счет понижения

междуфазного поверхностного натяжения до величины  $(0,1-0,01) \cdot 10^{-11}$  Дж/м<sup>2</sup>. Это достигается повышением взаимной коллоидной растворимости обеих фаз введением сравнительно большого количества поверхностно-активного эмульгатора [3].

При исследовании структурно-механических свойств поверхностных адсорбционных слоев как факторов стабилизации установлено, что стабилизирующее действие в отдельных случаях непрерывно возрастает по мере насыщения адсорбционного слоя [3-5]. Обычно стабилизирующее действие ПАВ достигает максимума вблизи насыщения, а затем резко падает при переходе к полностью насыщенным слоям. Это объясняется тем, что для стабилизации, наряду с высокой структурной вязкостью или прочностью пленки, замедляющей уменьшение зазора, заполненного средой, между сближающимися каплями или частицами, необходимо, чтобы случайный разрыв адсорбционного слоя мог быстро затягиваться, благодаря его легкоподвижности. В противном случае образуются разрывы, ведущие к снижению стабильности эмульсий.

Роль молекулярно-сольватационного фактора особенно эффективна при наличии на поверхности битумных капель достаточного количества функциональных гидрофильных групп. Высокая гидрофильность эмульгатора приводит к вовлечению в мицеллярную структуру адсорбционных слоев молекул воды, что способствует упрочнению системы и замедлению процессов распада эмульсии [8].

В настоящее время в основном применяют прямые битумополимерные катионные эмульсии, т.к. они позволяют обрабатывать как кислые, так и основные минеральные материалы. Так как кислые горные породы имеются в большем количестве, чем основные, и пользуются предпочтением в силу свойственной им твердости, прочности и износостойкости, с этой точки зрения катионные эмульсии обладают серьезным преимуществом над анионными.

Битумополимерные катионные медленнораспадающиеся эмульсии применяют в качестве органического вяжущего, входящего в состав литых холодных асфальтополимербетонных смесей [9-11].

Качество литых холодных асфальтополимербетонов в первую очередь, зависит от качества органического вяжущего. В связи с этим возникает необходимость модификации органического вяжущего, что позволит значительно снизить чувствительность асфальтополимербетона к температурным колебаниям и продолжительным действиям нагрузок, придать ему высокую когезионную прочность при повышенных температурах в совокупности с относительно высокой эластичностью в диапазоне низких температур. Это позволит обеспечить асфальтополимербетонам высокую прочность, тепло- и сдвигоустойчивость и этим самым предотвратить образование на покрытии колеи, сдвигов и наплывов в летний период с одновременным обеспечением высокой трещиностойкости в зимний [12 - 17].

Как следует из анализа данных, приведенных в работах [12, 13, 15, 17], самым эффективным и универсальным полимером для модификации битумополимерных катионных эмульсий является трехблочный сополимер бутадиена и стирола SBS [16]. Катионный латекс Бутонал NS-198 представляет собой водную дисперсию полимера блок-сополимеров стирол-бутадиен-стирола. Бутонал NS-198 можно вводить в водную, битумную фазу или в уже готовую эмульсию.

При модификации катионным латексом Бутонал NS 198 (водная дисперсия сополимера бутилакрилата и стирола с размером частиц полимера 0.1-0.5 мк) можно ожидать значительное увеличение эластичности и адгезии вяжущего к минеральному материалу, что обеспечит значительное увеличение водостойкости [14, 15].

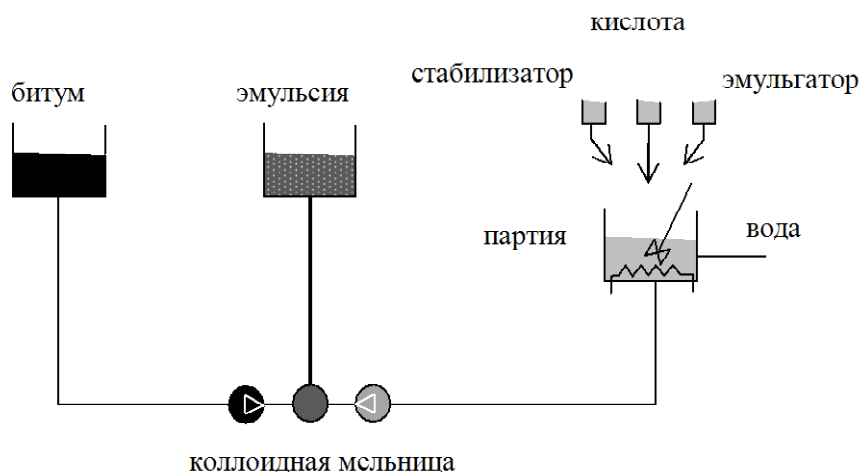
Эмульгаторами в прямых битумополимерных катионных эмульсиях служат четвертичные органические соли аммония, образуемые в результате действия соляной кислоты на жирный амин. Эмульгирование в кислой фазе возможно только с мылами нескольких определенных типов или с несколькими поверхностноактивными аминными солями, так как многие катионные мыла, хотя и понижают поверхностное натяжение по сравнению с водой, однако не во всех случаях обладают молекулярной структурой, совместимой с достаточными (по сравнению с битумом) эмульгирующими свойствами [1].

Установки для производства прямых битумополимерных катионных эмульсий делятся на два основных типа: порционного типа и непрерывного действия.

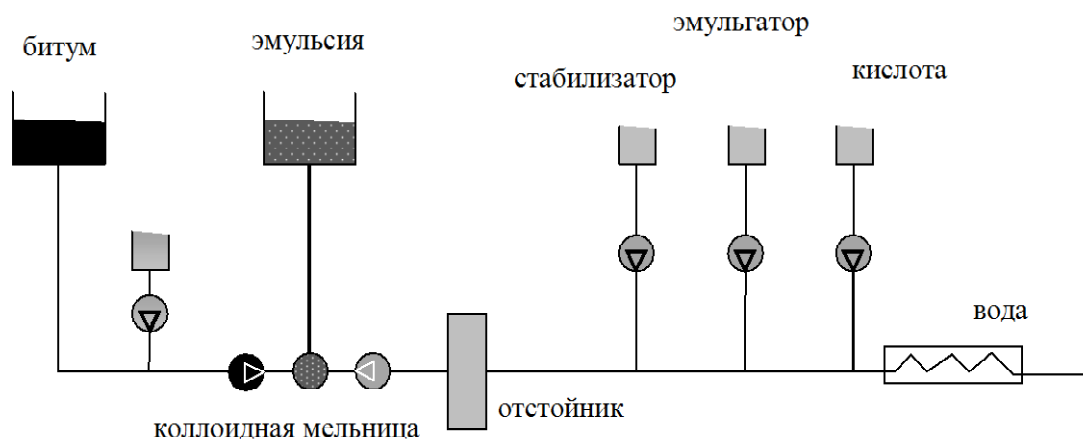
В установках порционного типа производственный процесс состоит из приготовления горячей воды, дозирования химикатов водной фазы и соединения водной фазы с битумом в коллоидной мельнице.

Приготовление водной фазы в данном случае производится с участием оператора, что повышает человеческий фактор при дозировке химикатов.

Для снижения человеческого фактора до минимума и повышения наилучшего качества рассмот-



а) Установка порционного типа



б) Установка непрерывного действия

**Рисунок 1** — Технологическая схема производства битумной полимерной эмульсии: а) на установке порционного типа; б) на установке непрерывного действия.

рим приготовление битумополимерных эмульсий на установках непрерывного действия шведской фирмы Akzo Nobel Asphalt Applications.

Данная установка представляет собой комплектное производственное оборудование, для запуска производства на котором требуется только подключить резервуары и электропитание. Производственный процесс полностью автоматизирован. Все параметры, такие как расход воды, битума, эмульгатора, соляной кислоты, модификатора, показатель pH водной фазы, температура битума, температура водной фазы, температура эмульсии и т.д. непрерывно измеряются, регистрируются и автоматически регулируются. Это обеспечивает высокую точность дозирования компонентов; исключительную гибкость при выборе рецепта и предоставляется возможность детального прослеживания при контроле качества. Изменение дозировки каждого вида сырья достигается путем управления частотой двигателей насосов и положением электромагнитных клапанов. Непрерывное смешивание водной фазы обеспечивает большую гибкость в изменении рецепта продуктов. Дозирующие насосы смонтированы прямо над резервуарами для химикатов, снабженных коротким всасывающим трубопроводом, упрощающим использование эмульгаторов с высокой вязкостью.

Производство прямой битумополимерной катионной эмульсии можно разделить на несколько этапов: нагрев битума, нагрев воды, перемешивание воды с эмульгатором (жирным амином), перемешивание водного раствора жирного амина с соляной кислотой, перемешивание в коллоидной мельнице битума с водным раствором четвертичной органической соли аммония, снижение температуры битумной эмульсии в холодильнике, модификация битумной эмульсии водной дисперсией полимера блок-сополимеров стирол-бутадиен-стирола Бутонал NS-198.

Многолетний опыт работы показал, что снижение температуры битумной эмульсии примерно до 600С способствует упрочнению стабилизирующего адсорбционного слоя и после окончательной стабилизации более эффективной модификации, т.к. при перемешивании водной дисперсии полимера с битумной эмульсией при более высокой температуре происходит интенсивное испарение водной части полимера, что приводит к его структурным изменениям.

Качество эмульсии, при прочих равных условиях, определяется ее дисперсностью. Высокая дисперсность битума в эмульсии обуславливает ее устойчивость и существенно влияет на основные технологические характеристики - вязкость, скорость распада, однородность, толщину пленки вяжущего и сцепление с минеральными материалами [18].

Анализ результатов исследований показывает, что наиболее качественные эмульсии получают при использовании коллоидных мельниц при частоте вращения 3000 об/мин (средний диаметр капель - 1...4 мкм). При данной дисперсности битумополимерной катионной медленнораспадающейся эмульсии обеспечивается необходимая способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему — седиментационная стойкость системы, т.е. в данном случае мы получаем битумополимерную эмульсию с регулируемой скоростью распада.

При устройстве покрытия из холодного асфальтополимербетона происходит распад битумополимерной катионной эмульсии. При механическом перемешивании битумополимерной катионной эмульсии с кислыми минеральными материалами ионы минерального материала притягивают не частицы битума, а ионы водорода в полярной части ПАВ (+), вступают во взаимодействие и образуют нерастворимые органические соединения, которые способствуют адгезии вяжущего к поверхности минеральных материалов. Эти процессы происходят в результате разрушения двойного стабилизирующего электрического слоя, в результате чего потенциальная энергия дисперсионного притяжения становится больше, чем потенциальная энергия электрического отталкивания в дисперсной системе, происходит процесс коалесценции частиц битума.

#### Выводы:

1. Для получения битумополимерных катионных эмульсий наилучшего качества с регулируемой скоростью распада необходимо применять установки непрерывного действия, в состав которых входит коллоидная мельница с частотой вращения 3000 об/мин и выше.

2. Самым эффективным и универсальным полимером для модификации; битумополимерных катионных эмульсий является трехблочный сополимер бутадиена и стирола SBS — Бутонал NS-198;

3. Использование битумополимерных катионных эмульсий позволяет обеспечить равномерное распределение вяжущего по поверхности каменных материалов, уменьшить толщину пленки вяжущего в структуре холодного асфальтополимербетона, что позволяет значительно повысить долговечность дорожной одежды и снизить затраты на эксплуатацию автомобильных дорог.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аррамбид Ж. Органические вяжущие и смеси для дорожного строительства (сокращенный перевод с французского) / Ж. Аррамбид, М. Дюрбе. — М.: Автотрансиздат РСФСР, 1961. — 271 с.
2. Дворкін Л.Й. Теоритичні основи будівельного матеріалознавства. — К.: НМК ВО, 1992. — 156 с.
3. Ребиндер П.А. К теории эмульсий/ Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. — М.: Наука, 1978. — С. 249 - 269.
4. Ребиндер П.А., Поспелова К.А. Современные представления об устойчивости, образовании и разрушении эмульсий и методы их исследования/ Вступ. статья в кн.: Клейтон В. Эмульсии. Их теория и технические применения. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1950. — С. 11-71.
5. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества — М.: Знание, 1961. — 46 с.
6. Дорожные эмульсии / Никишина М.Ф., Эвентов И.М., Архипова А.П. и др. — М.: Транспорт, 1964. — 172 с.
7. Дорожные эмульсии/ Никишина М.Ф., Эвентов И.М., Архипова А.П. и др. — М.: Транспорт, 1964. — 172 с.
8. Битумо-минеральная смесь: А.с. 658154 СССР, МКИ2 С 08 L 95/00. Кучма М.И., Кириченко Л.Ф.(СССР). — №2444866/29-33; Заявл. 07.01.77.; Опубл. 25.04.79., Бюл. №15 — 3 с.
9. ВБН-В.2.3-218-175-2002. Влаштування тонкошарових покриттів з литих емульсійно-мінеральних та холодних асфальтобетонних сумішей.

10. ТУ У В.2.7-24.1-03450778-092-2002. Емulsioni bitumni dorozhni. Tekhnichni umovi.
11. ТУ У В.2.7-24.1-03450778-198-2002. Bitumi, modifikovani polimerami. Tekhnichni umovi.
12. Алиев А.М Асфальтобетон в условиях жаркого климата. — Баку: Азербайджанское госиздательство, 1980. — 113с.
13. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / Под ред. А. Дж. Хойберга. — М.: Химия, 1974. — 248с.
14. Гохман Л.М. Регулирование процессов структурообразования и свойств дорожных битумов добавками дивинил — стирольных термоэластопластов: Автореф. дис. канд. техн. наук 05.23.05 /МАДИ — М.: 1974. — 25с.
15. Гохман Л.М., Давыдова К.И. Влияние класса полимеров на свойства полимерно-битумных вяжущих // Полимерные материалы в строительстве покрытий автомобильных дорог. — Труды СоюзДорНИИ. — М.: 1981. — С. 5-13.
16. Кирюхин Г.Н., Юмашев В.М. Повышение сдвигоустойчивости асфальтобетона добавками полимеров // Автомобильные дороги. — 1992. — №7-8. — С. 12-13.
17. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. — М.: Транспорт 1973. — 264с.
18. Радовський Б.С., Мозговий В.В., Гамеляк І.П., Борисенко А.А., Островерхий О.Г., Рябченко О.І. Дисперсність емulsioni при гідродинамічному проточно-кавітаційному способі її отримання / Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. — В.54 // К., Техніка, 1997. — С.115-119.

А. В. ГУБАР

### ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ БІТУМНОПОЛІМЕРНОЇ ЕМУЛЬСІЇ ПРИ ЇЇ ВИРОБНИЦТВІ І В ПРОЦЕСІ СТРУКТУРУВАННЯ ХОЛОДНОГО АСФАЛЬТОПОЛІМЕРБЕТОНУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

В статті описані результати досліджень фізико-хімічних процесів при виробництві бітумнополімерної емulsioni і асфальтополімербетону.

Використання бітумнополімерних катіонних емulsioni дозволяє забезпечити рівномірний розподіл в'язучого по поверхні кам'яних матеріалів, зменшити товщину плівки в'язучого в структурі холодного асфальтополімербетону, що дозволяє значно підвищити довговічність дорожнього одягу і понизити витрати на експлуатацію автомобільних доріг.

**бутонал, асфальтополімербетон, бітумнополімерна емulsioni**

A. V. GUBAR

### FORMING OF ASPHALT BITUMEN POLYMER EMULSION AND IN THE COURSE OF COLD ASPHALT POLYMER CONCRETE STRUCTURING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The results of the investigation of physical and chemical processes while manufacturing of bitumen polymer emulsion of cold asphalt polymer concrete.

Using of bitumen polymer kation emulsions allows to provide the regular distributing of astringent along the surfaces of stone materials, to decrease the thickness of tape the astringent film in the structure of cold asphalt polymer concrete that allows considerably to enhance lasting of road convering and to reduce expenses on exploitation of highways.

**butonal, asphalt polymer concrete, asphalt polymer emulsion**

**Губар Антон Вікторович** — аспірант кафедри "Технологія будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність автомобільних доріг.

**Губарь Антон Викторович** — аспирант кафедры "Технология строительных материалов, изделий и автомобильных дорог" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность автомобильных дорог.

**Губарь Антон Викторович** — a post-graduate student of "Structural Materials Technologies and Motor Ways" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and longevity of highways.

УДК 666.972.162

**В. Н. ВЫРОВОЙ, А. Н. ГЕРЕГА, О. А. КОРОБКО**

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

## **НАПРАВЛЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ**

Представлен анализ структурной организации строительных композитов как многофункциональных открытых динамических систем. Экспериментально исследовано влияние комплексных воздействий на их структуру и свойства. Показано, что дисперсные композиции строительного назначения можно представить как мультифрактальные объекты, масштабная инвариантность дискретной структуры которых предопределяет статистическую усредненность их структурных характеристик в определенном интервале масштабных уровней и возможность количественной оценки через обобщенную фрактальную размерность. Установлено, что управлять структурными параметрами дисперсных систем можно путем применения фрактально-матричных резонаторов и введения наполнителей различной дисперсности, а также регулирование внешних электромагнитных воздействий и размеров частиц дисперсной фазы позволяет направленно задавать пространственно-геометрические характеристики структурных составляющих дисперсных композиций как сложных динамических открытых мультифрактальных систем для обеспечения требуемого уровня их физико-технических свойств. Проведен перколяционный анализ результатов исследований.

**открытая динамическая система, дисперсная среда, кластер, фрактальная размерность, фрактально-матричный резонатор, перколяция**

**Введение.** Строительные композиты на основе минеральных и органических вяжущих представляют собой, как известно, системы, состоящие из распределенных в дисперсионной среде частиц [1]. Такие композиции представляют собой полифункциональные открытые динамические системы, что обусловлено многообразием их состава, сложной структурой, способностью к спонтанной трансформации [2]. Природа исходных составляющих позволяет рассматривать композиты на основе различного вида вяжущих как многофазные высококонцентрированные грубодисперсные лиофобные системы с лиофильной границей раздела фаз [3]. Это дает возможность проанализировать начальные процессы структурной организации дисперсных строительных композиций через поэтапные акты несбалансированных межчастичных взаимодействий и образование кластерных структур с учетом поверхностных эффектов на межфазных границах раздела [4].

В результате самопроизвольного распределения частиц дисперсной фазы по структурным агрегатам в первично неупорядоченной системе происходит организация сложной совокупности объединенных в единое целое иерархически соподчиненных разномасштабных дискретных подсистем, которые представляют собой статистически самоподобные копии структурной организации друг друга и всего материала как целого [5]. Это позволяет рассматривать дисперсные строительные композиции в качестве мультифрактальных объектов.

Исследование строительных композитов в качестве открытых систем предполагает возможность управления размерами, формой и ориентацией кластерных структур в начальный период структурообразования путем введения наполнителей различной дисперсности (одной из основных внутрисистемных характеристик [6]) и изменения внешних электромагнитных воздействий как постоянного действующего фактора с помощью специальных матриц [7]. Изменение параметров структуры должно отразиться на обобщенной фрактальной размерности  $D_q$  [8] дисперсных систем как мультифрактального множества и привести к изменению физико-технических свойств готового материала.

Исходя из этого, была поставлена задача исследований — изучение влияния изменения внутренних и внешних факторов на структурообразование и свойства строительных композиций как мультифрактальных объектов.

**Строительные композиты как мультифрактальные объекты.** Основу модели, предлагаемой для решения поставленной задачи, составляют следующие положения:

- дисперсные частицы представляют собой материальные шарообразные объекты одинаковой природы с произвольными размерами и массами, расположенные в произвольном порядке. Это объясняется тем, что полидисперсность характерна практически для всех видов вяжущих [3, 9];
- частицы больших размеров (массой) и участки системы, в которых частицы переходят в равновесное механическое состояние, можно выделить в качестве "структурообразующих" центров. При этом предполагается, что статистическая однородность дисперсных систем не исключает отклонения их характеристик от средних значений [4];
- между частицами дисперсной фазы действуют неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий  $F_c$ , проявление которых обусловлено высокой концентрацией частиц в системе и различием их характеристик [10, 11];
- структурообразование строительных композиций как физических объектов происходит при постоянном воздействии внешних электромагнитных полей, свойства которых можно изменять специальными фрактально-матричными резонаторами [7, 12];
- сила тяжести дисперсных частиц как постоянное внешнее силовое воздействие при анализе не учитывается, что связано с выполнением соотношения  $F_c \geq mg$  [13];
- многофазность и гетерогенность дисперсных систем обуславливает существование развитой межфазной границы раздела, проявление поверхностных эффектов, избыточность свободной поверхностной энергии [14];
- строительные композиты представляют собой сложные динамичные открытые системы, что проявляется в их способности к самопроизвольным структурным преобразованиям при изменении внутренних и внешних воздействий [2, 15];
- масштабная инвариантность иерархической дискретной структуры позволяет представить дисперсные строительные композиты как мультифрактальные объекты, что предполагает интегральную повторяемость организации их структуры и совпадение усредненных параметров в определенном диапазоне масштабных уровней [5].

Организация начальной структуры строительных композитов происходит в результате образования агрегатов из частиц дисперсной фазы путем их спонтанного перемещения к "структурообразующим" центрам под действием неуравновешенных сил  $F_c$  при одновременной реализации поверхностных эффектов на границах раздела фаз. Межфазные и межчастичные взаимодействия приводят к изменениям локальной плотности материала и протяженности поверхности раздела между отдельными фазами, что вызывает объемные деформации твердеющих систем. Величина и кинетика объемных изменений строительных композиций определяются параметрами кластерных структур.

Введенные допущения позволили реализовать физические модели строительных композиций, включавших гранулы вспененного полистирола, имитирующих частицы наполнителя, и эпоксидную смолу без отвердителя, принятую в качестве модели дисперсионной среды. Для анализа был выделен фрагмент модельной системы: полистирольные гранулы располагали на поверхности эпоксидной смолы таким образом, чтобы обеспечить проявление разновеликих капиллярных сил, моделирующих  $F_c$ . Организация структуры модельной системы осуществлялась путем самопроизвольного распределения гранул полистирола по упорядоченным кластерным структурам.

В опытах использовались модельные системы с диаметром частиц  $d_1=3$  мм,  $d_2=6$  мм,  $d_3=9$  мм в количестве 75, 50 и 25 ед., соответственно.

При изучении влияния внутренних и внешних факторов на физико-технические свойства строительных композитов использовали физические модели, состав которых включал в качестве:

- связующего — эпоксидный клей марки ЭДП (ЭПОКСИ), представляющий собой полимерный композит раствора эпоксидной модифицированной смолы и отвердителя ПЭПА, взятого в количестве 10% от объема смолы;
- частиц дисперсной фазы — тонкомолотый кварцевый песок различной дисперсности  $d_1=0,05$  мм;  $d_2=0,1$  мм;  $d_3=0,15$  мм в количестве 55% от объема полимера.

Изменение внешних электромагнитных воздействий осуществляли с помощью специальных матриц со сложным контурным рисунком в виде симметрично-ориентированных линий, нанесенном краской на графитовой основе [7]. Подготовленные модельные образцы помещали в формы со сквоз-

ными стенками, покрытыми прозрачной полиэтиленовой пленкой (контрольные системы) и матрицами (активированные системы).

Объемные деформации  $\Delta V$  строительных композиций фиксировали по специальной методике [16] каждые 30 минут до момента их затухания.

**Анализ возможностей влияния на структуру и свойства строительных композитов.** В качестве параметров, определяющих свойства строительных композиций, выбраны усредненная фрактальная размерность  $D_q$  системы [8], протяженность внешних границ  $L_{\text{вн}}$  и площадь  $S_{\text{вн}}$  агрегатов, а также форма кластерных структур.

Исследования показали (рис. 1), что для всех принятых составов изменение внешних электромагнитных воздействий приводит к уменьшению величины  $D_q$  при  $d_1$  — на 16%,  $d_2$  — на 19%,  $d_3$  — на 30%. Увеличение размеров частиц дисперсной фазы вызывает изменение обобщенной фрактальной размерности модельных систем в среднем на 20% (контрольные образцы) и 23% (активированные образцы).

При использовании специальных матриц происходит увеличение размеров структурных агрегатов, что выражается в изменении протяженности их внешних границ в среднем на 11% и площади — в среднем на 18%.

Форма кластерных структур определяется ориентацией линий печатного рисунка фрактально-матричных резонаторов, узлы которых служат своеобразными центрами кластерообразования. Частицы группируются вокруг таких центров или между ними, формирующие агрегаты имеют, соответственно, клубковую и вытянуто-разветвленную конфигурации.

Сравнительный анализ величин  $L_{\text{вн}}$ ,  $S_{\text{вн}}$  и  $D_q$  показал отсутствие однозначной зависимости между фрактальной размерностью и средними геометрическими размерами структурных составляющих контрольных и активированных модельных систем (рис. 2 а, б), а также тенденцию к уменьшению фрактальной размерности модельных систем (с воздействием и без воздействия) с ростом размеров структурных составляющих.

В результате кластерообразования происходит уменьшение протяженности межфазной поверхности раздела на величину, определяемую параметрами кластерных структур, что приводит к изменению кинетики взаимодействий на границах раздела фаз и, как следствие, объемных деформаций твердеющих систем. Опыты показали, что при всех принятых составах наполненных полимерных композиций (НПК) применение фрактально-матричных резонаторов отражается на скорости протекания  $\Delta V$  и вызывает уменьшение их значений в среднем на 10%. При увеличении дисперсности частиц наполнителя объемные деформации полимерсодержащих композиций могут изменяться в среднем на 28%. Было отмечено, что системы, включающие частицы  $d_2$ , характеризуются максимальной величиной  $\Delta V$  и наименьшей обобщенной фрактальной размерностью (рис. 2 е). Введение частиц с размерами  $d_1$  и  $d_3$  обуславливает увеличение значений  $D_q$  и уменьшение объемных деформаций.

Таким образом, изменение фрактальной размерности, геометрических характеристик и объемных деформаций модельных систем при использовании специальных матриц и наполнителей различной дисперсности показывает, что внутренние и внешние воздействия определяют параметры начальных структурных составляющих строительных композитов и, тем самым, оказывает влияние их конечную структуру. Это должно подтверждаться изменением физико-технических свойств наполненных полимерных композиций как функции их структурной организации.

Исследования показали (рис. 2 г), что изменение внешних электромагнитных воздействий позволяет повысить прочность на сжатие НПК в среднем на 11% и способствует увеличению прочности при изгибе на 16% с введением частиц средних фракций. Изменение дисперсности наполнителя приводит к повышению прочностных свойств полимерсодержащих композиций в среднем на 15%. При этом наибольшее увеличение прочности до 30% было отмечено для систем, включающих частицы  $d_2$ .

Трещиностойкость НПК определяли при различных способах инициирования трещины [17]. Было определено (рис. 2 д), что вязкость разрушения полимерсодержащих композиций под действием специальных матриц может возрастать в среднем на 10%. При увеличении размеров частиц наполнителя с  $d_1$  до  $d_3$ , трещиностойкость НПК повышается на 14%.

Использование специальных матриц позволяет увеличить влияние дисперсности наполнителя как наследственного фактора на вязкость разрушения НПК всех принятых составов (на 16% при введении частиц  $d_1$ ) (рис. 2е).

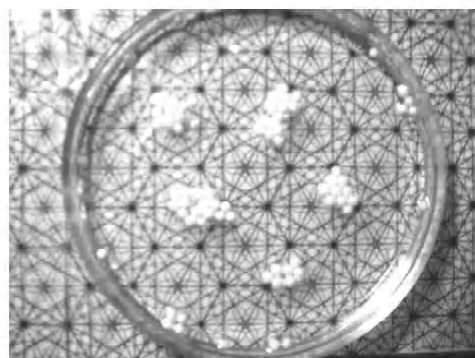
Анализ результатов показал, что использование наполнителей средних фракций обеспечивает уменьшение обобщенной фрактальной размерности модельной системы и повышение свойств полимерсодержащих композиций. При изменении внешних электромагнитных воздействий уменьшение





$D=1,97$ ;  $L_{cp}=4,2$  см;  $S_{cp}=1,7$  см<sup>2</sup>

$d_1=3$  мм

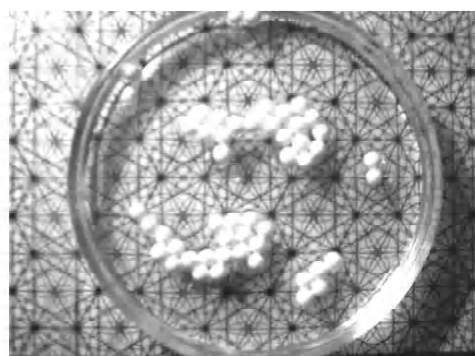


$D=1,64$ ;  $L_{cp}=4,6$  см;  $S_{cp}=2,0$  см<sup>2</sup>



$D=1,54$ ;  $L_{cp}=12,8$  см;  $S_{cp}=4,0$  см<sup>2</sup>

$d_2=6$  мм

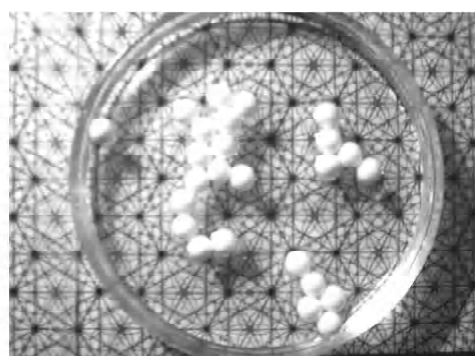


$D=1,25$ ;  $L_{cp}=16,3$  см;  $S_{cp}=5,4$  см<sup>2</sup>



$D=1,44$ ;  $L_{cp}=14,6$  см;  $S_{cp}=6,5$  см<sup>2</sup>

$d_3=9$  мм



$D=1,1$ ;  $L_{cp}=17,1$  см;  $S_{cp}=7,4$  см<sup>2</sup>

Без воздействия

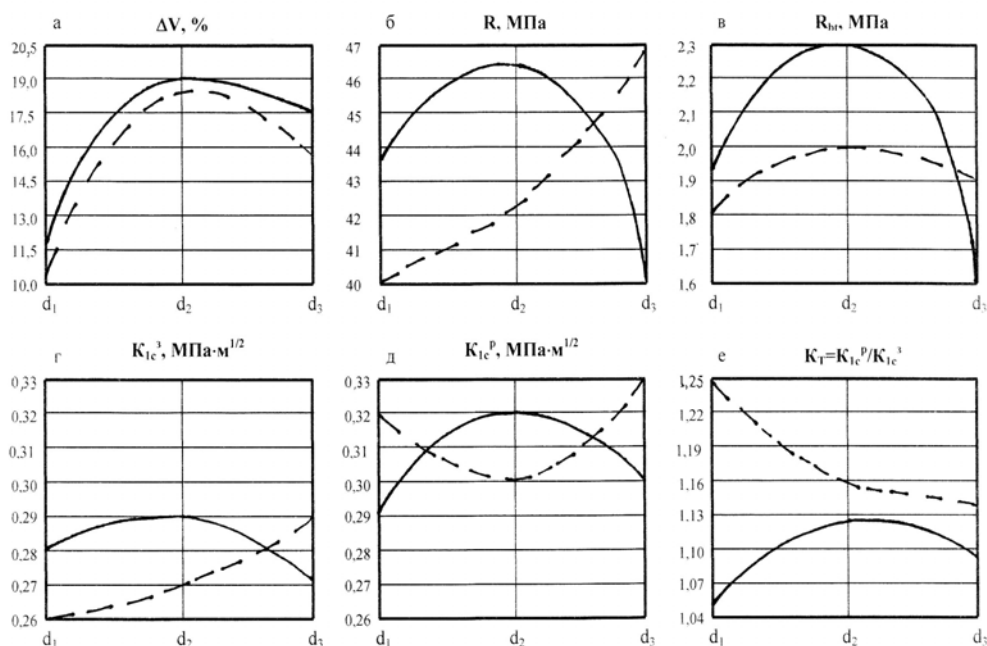
С воздействием

**Рисунок 1** — Влияние внешних электромагнитных воздействий и размеров частиц на параметры структурных составляющих модельных систем.

значений  $D_q$ , обусловленное увеличением размеров дисперсных частиц, также приводит к росту прочности и трещиностойкости НПК.

**Интерпретация экспериментальных данных на основе представлений перколяционной теории.** Анализ результатов экспериментальных исследований дает основания предположить, что в системе образуются системы перколяционного типа.

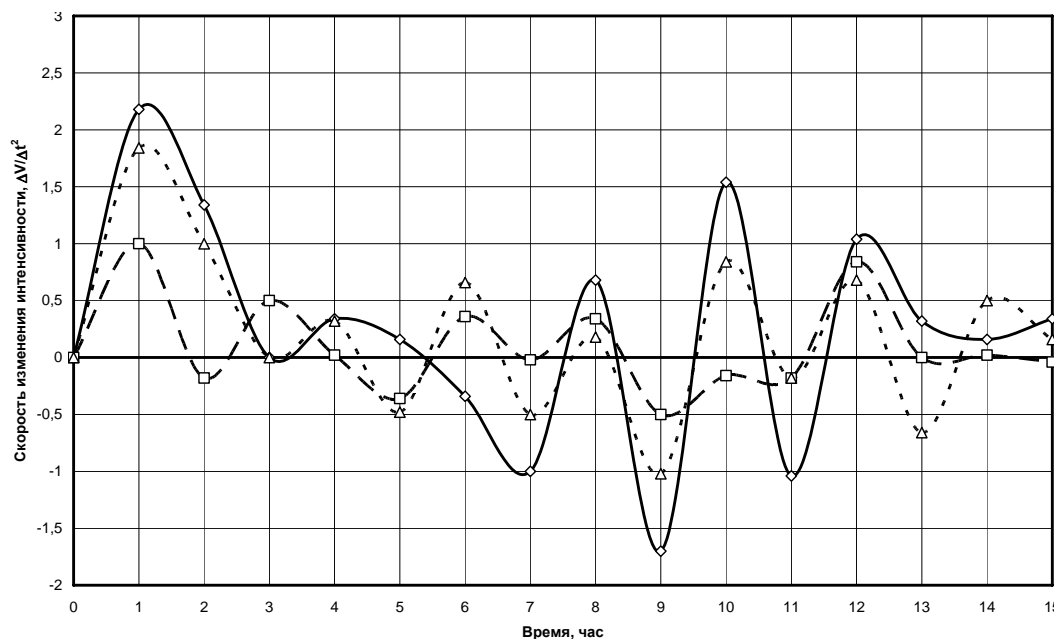
Процессы полимеризации в образце стартуют в нескольких, случайным образом расположенных локальных областях. По мере развития этого процесса области затвердевшей фазы перекрываются, скачкообразно изменяя размеры.



Графики зависимостей, полученных под воздействием внешних полей, обозначены пунктиром, без воздействия — сплошной линией.

**Рисунок 2** — Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий и наполнителей на свойства полимерсодержащих композиций.

На рис. 3 показан график зависимости скорости изменения интенсивности объемной деформации материала от времени  $\Delta V / \Delta t^2$ . Он содержит характерные пики, которые соответствуют экстремальным напряжениям в материале. Это может быть объяснено тем, что силовые поля образующихся в материале неоднородностей существенно зависят от их формы, и в случае перколяционных кластеров, которые на расстояниях сравнимых с размерами образца, представляют собой квазилинейный



Обозначения соответствуют кварцевому песку различной дисперсности:  $\diamond$  —  $d_1 = 0,05 \text{ мм}$ ,  $\square$  —  $d_2 = 0,1 \text{ мм}$ ,  $\triangle$  —  $d_3 = 0,15 \text{ мм}$ .

**Рисунок 3** — Зависимость скорости изменения интенсивности объемной деформации материала от времени.

объект, убывают, примерно, как  $1/\tau$  [18]. Как следствие, на сравнительно больших расстояниях их влияние существенно, и во многом определяет силовое взаимодействие в образце.

Продолжение процессов мвергенция и эволюция кластерной системы материала порождают перколяционные кластеры иной степени полимеризации, приводят к изменению силовых полей, возникновению очередных пиков на графике.

График на рис. 3 – не самый характерный: при процентном содержании материала, отличном от 45%, кратность периодов колебаний напряжений в образцах с наполнителями различных размеров – менее выражена. А этот график интересен тем, что иллюстрирует хорошо известный в перколяционной теории результат – теорему Синая [19]. Из нее, в частности, следует, что единичные кластеры (составляющие перколяционный), обладающие топологически подобной формой, имеют также и равные средние значения количества взаимосвязей, которые, в свою очередь, пропорциональны порогу протекания. Это косвенно подтверждает правомерность перколяционного подхода в случае анализа структуры полимерсодержащих композитов.

#### Выводы:

1. Дисперсные композиции строительного назначения можно представить как мультифрактальные объекты, масштабная инвариантность дискретной структуры которых предопределяет статистическую усредненность их структурных характеристик в определенном интервале масштабных уровней и возможность количественной оценки через обобщенную фрактальную размерность.

2. Строительные композиты являются сложными динамичными открытыми системами, что предполагает их способность к самопроизвольным изменениям структуры под влиянием изменения внутренних и внешних факторов. Управлять структурными параметрами дисперсных систем можно путем применения фрактально-матричных резонаторов и введения наполнителей различной дисперсности.

3. Изменение размеров и формы кластерных структур подтверждается изменением обобщенной фрактальной размерности модельных систем при использовании матриц и наполнителей. Между значениями  $D_q$ , физических моделей и свойствами НПК существует нелинейная зависимость, что свидетельствует об определяющем влиянии начальных условий на организацию структуры строительных композитов.

4. Регулирование внешних электромагнитных воздействий и размеров частиц дисперсной фазы позволяет направленно задавать пространственно-геометрические характеристики структурных составляющих дисперсных композиций как сложных динамичных открытых мультифрактальных систем для обеспечения требуемого уровня их физико-технических свойств.

5. Предположение о перколяционном характере процессов полимеризации в образцах позволяет объяснить характерные зависимости объемных изменений во времени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломатов В.И. Кластерообразование композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.Н.Выровой // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ, 1985. – С. 5-21.
2. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: Синтез, 2000. – 519 с.
3. Соломатов В.И. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / В.И.Соломатов, В.Н.Выровой, В.С.Дорофеев, А.В.Сиренко – К.: Будівельник, 1991. – 144 с.
4. Выровой В.Н. Физико-механические особенности организации и самоорганизации композиционных строительных материалов и конструкций // Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1991. – С. 28-57.
5. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.
6. Выровой В.Н. Физико-механические особенности структурообразования композиционных строительных материалов. /Дисс. ... доктора технических наук. – Л., 1988. – 340 с.
7. Ткаченко Г.Г. Влияние активации на изменение свойств твердеющих и затвердевших цементных композиций / Г.Г.Ткаченко, Н.В.Казмирчук, В.Н.Выровой, С.Д.Бородулин // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Місто майстрів, 2006. – Вип. 20. – С. 351-354.
8. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. – 128 с.
9. Наполнители. /Под ред. Г.С. Канца. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
10. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – С.: Химия, 1980. – 320 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
12. Астахов А.В. Курс физики. – М.: Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1977. – 334 с.
13. Соломатов В.И. и др. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 260 с.

14. Ребиндер А.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. — Избр. труды. — М.: Наука, 1979. — 384 с.
15. Коробко О.А. Наполненные полимерные композиции как сложные динамичные открытые системы / О.А.Коробко, Н.В.Казмирчук, А.Н.Гергеа, В.Н.Вировой. / Збірник наукових праць "Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди". — Рівне: Вид-во НУВГП. — 2008. — Вип. 17. — С. 40-47.
16. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций /Дисс. ... канд. техн. наук. — Одесса, 2002. — 174 с.
17. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 13 с.
18. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1981. — 328 с.
19. Шкловский Б.И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979. — 416 с.

**В. М. ВИРОВОЙ, О. М. ГЕРЕГА, О. О. КОРОБКО**  
**СПРЯМОВАНА ОРГАНІЗАЦІЯ ТА АНАЛІЗ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ, ЩО**  
**МІСТЯТЬ ПОЛІМЕРИ**

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Представлено аналіз структурної організації будівельних композитів як багатофункціональних відкритих динамічних систем. Експериментально досліджено вплив комплексу факторів на їх структуру та властивості. Показано, що дисперсні композиції будівельного призначення можна представити як мультифрактальні об'єкти, масштабна інваріантність дискретної структури яких визначає статистичну усереднювальність їх структурних характеристик в визначальному інтервалі масштабних рівнів і доцільність кількісної оцінки через узагальнену фрактальну розмірність. Встановлено, що керувати структурними параметрами дисперсних систем доцільно способом використання фрактально-матричних резонаторів і введення наповнювачів різної дисперсності, а також регулюванням зовнішніх електромагнітних дій і розмірів частинок дисперсної фази, що дозволяє направлено задавати просторово-геометричні характеристики структурних складових дисперсних композицій, як складних динамічних відкритих мультифрактальних систем для забезпечення необхідного рівня їх фізико-технічних властивостей. Проведено перколяційний аналіз результатів досліджень.

**відкрита динамічна система, дисперсна фаза, кластер, фрактальна розмірність, фрактально-матричний резонатор, перколяція**

**V. M. VIROVOJ, O. M. HEREGA, O. O. KOROBKO**  
**POLYMER-CONTAINING COMPOSITE MATERIALS: DIRECTED**  
**ORGANIZATION AND ANALYSIS OF STRUCTURE**

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

The analysis of structural organization of building composite materials as multifunctional open dynamic systems has been presented in the article.

It has been experimentally investigated the complex influence of their structure and properties. It has been shown that dispersible compositions of building setting can be represented as multifractal objects, where the scale invariance of discrete structure predetermines statistical mean of their structural descriptions in the certain interval of scale levels and possibility of quantitative estimation by the generalized fractal dimension.

To maintain the structural parameters of dispersible systems is possible by fractal-matrix resonators application and introduction of different dispersion fillers and also adjusting of external electromagnetic influences and particle sizes of dispersible phase allows to set spatially-geometrical descriptions as structural constituents as composite dynamic open multifractals systems for providing of the required level of their physical and technical properties. The percolate analysis of research results was made.

**open dynamic system, disperse phase, cluster, fractal-matrix resonator, percolation**

**Вировий Валерій Миколайович** — д.т.н., завідувач кафедри виробництва будівельних виробів і конструкцій Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: взаємозв'язок структури і властивостей речовини, моделювання, синергетика, фрактальні кластери.

**Герєга Олександр Миколайович** — к.т.н., докторант Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: взаємозв'язок структури і властивостей речовини, моделювання, синергетика, фрактальні кластери.

**Коробко Оксана Олександрівна** — к.т.н., доцент Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: взаємозв'язок структури і властивостей речовини, моделювання, синергетика, фрактальні кластери.

**Выровой Валерий Николаевич** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры производства строительных изделий и конструкций Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: взаимосвязь структуры и свойств вещества, моделирование, синергетика, фрактальные кластеры.

**Герєга Александр Николаевич** — кандидат технических наук, докторант Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: взаимосвязь структуры и свойств вещества, моделирование, синергетика, фрактальные кластеры.

**Коробко Оксана Александровна** — кандидат технических наук, доцент Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: взаимосвязь структуры и свойств вещества, моделирование, синергетика, фрактальные кластеры.

**Virovoj Valeriy Mykolayovych** — the doctor of engineering sciences, professor, the chef of the constructional production department of the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: interconnection of structures and properties of substance, designing, synergetic, fractal clusters.

**Herega Oleksandr Mykolayovych** — candidate of engineering sciences, the member of Doctoral Fellowship of the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: interconnection of structures and properties of substance, designing, synergetic, fractal clusters.

**Korobko Oksana Oleksandrivna** — candidate of engineering sciences, associate professor of the constructional production department of the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: interconnection of structures and properties of substance, designing, synergetic, fractal clusters.

## ЗМІСТ

КОННОВ М. С. Про фізичні і механічні властивості стабілізованої бітумнополімерсіркової емульсійної мастики	3
ШИШКІНА О. О. Вплив комплексної добавки на властивості пінобетону	12
БИЧКОВ О. Б., ШИШКІН О. О. Формування міцності модифікованого гіпсоцементного в'язучого	18
ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. І., БЕСПАЛОВ В. Л., КОНОВАЛОВ В. В., РИБАЛКО І. Ф. Перспективи отримання дорожніх органічних в'язучих на основі твердих палих копалин. Коксохімічна сировина	22
БРАТЧУН В. І., СТОЛЯРОВА Н. О., РАУС Е. О., БЕСПАЛОВ В. Л., ДЕРКАЧ М. В. Дослідження фізико-механічних властивостей литого асфальтополімерсіркобетону, виготовленого з використанням фрезерованого асфальтобетонного лому	36
ЗОЛОТАРЬОВ В. О., КУДРЯВЦЕВА ВАЛЬДЕС С. В. Особливості впливу вмісту полімеру типу СБС та ПАР на адгезійні властивості бітумів	42
ГАЛКІН А. В., ЗОЛОТАРЬОВ Д. В. Особливості дослідження бітумів, модифікованих полімером СБС, методом люмінесцентної мікроскопії	49
ОНИЩЕНКО А. М., МОЗГОВИЙ В. В., ЖУКОВ О. О., НЕВІНГЛОВСЬКИЙ В. Ф., КУЦМАН О. М., БІЛАН О. О., ЖДАНЮК К. В., ЮНАК А. Л. Методика оцінки зчеплення між асфальтобетонними шарами при зсуві	53
РУНОВА Р. Ф., ТРОЯН В. В., ОСИПЕНКО В. В., ТЕРЕЩЕНКО С. В. Сульфатна активація пластифікованого шлакопортландцементу	61
ПУШКАРЬОВА К. К., ГОНЧАР О. А., БОРИСОВА А. І., САМЧЕНКО Д. М. Особливості спучування лужних алюмосилікатних композицій, модифікованих залізовміщуючими добавками	67
КРИВЕНКО П. В., ГУЗІЙ С. Г., НИЗОВЦЕВА О. І. Дослідження впливу добавок-модифікаторів на адгезійні властивості гецементних антикорозійних покриттів	73
КРИВЕНКО П. В., ПЕТРОПАВЛОВСЬКИЙ О. М., ГЕЛЕВЕРА О. Г., ФЕДОРЕНКО Ю. В. Лужно-реакційні заповнювачі в лужних бетонах	81
ЛАПЧЕНКО А. С. Вплив вмісту в'язучого на реологічні характеристики асфальтополімербетонів і асфальтобетонів	90
ОКСАК С. В. Вплив вмісту води на властивості бетонів з вологих органо-мінеральних сумішей	95
ЗАЙЧЕНКО М. М., ГУБАР В. М. Високоміцні тонкозернисті бетони з мінеральними добавками, активованими в електричному полі коронного розряду	99
ПОЛЯКОВ Д. М., КОВАЛЬ С. В. Само ущільнювальний бетон з використанням карбонатного наповнювача	107
НАСТІЧ О. Б. Міцнісні властивості пористого бетону, модифікованого залізовмісними добавками і окислювачами	113
ГЕРАСИМОВА К. В. Міцність бетонів з комплексною полімерною добавкою на основі заліза і органічних сполук	118
ПИЛИПЕНКО В. М. Забезпечення довговічності бетону труб каналізаційних колекторів в процесі експлуатації	123
ПУНАГІН В. В. Особливості формування деформативних характеристик модифікованого монолітного бетону	127
РУДЕНКО Д. В. Модифіковані бетони підвищеної сульфатостійкості	131
ПУНАГІНА Ю. В. Дифузійний та капілярний масоперенос у підводному масиві, що формується	137

БІЛОШИЦЬКА Н. І. Дослідження корозійної стійкості пластбетону на модифікованій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ	142
ДРАПАЛЮК М. В. Механізм руйнування кристалогідратного зростку цементної матриці бетону	146
ЗАЙЧЕНКО М. М., САХОШКО О. В. Вплив адсорбції полікарбоксилатних суперпластифікаторів на рухливість цементних паст та ранню міцність цементного каменя	151
ЄФРЕМОВ О. М., ШІРІНОВА К. Т., КІЦЕНКО Т. П. Теплопровідність вогнетривких бетонів на основі лужних в'язучих	158
БОРОДАЙ Д. І. Оцінка довговічності залізобетонних елементів мостів на стадії проектування з урахуванням впливу агресивного середовища й напружено-деформованого стану	163
ДОЛЯ А. Г., ТОДИРИКА В. В., ВОЛИНСЬКИЙ В. В., БОРОДАЙ Д. І. Ремонт ушкоджених поверхонь бетонних і залізобетонних виробів	169
ОЛЬХОВИЙ Б. Ю., КУЦМАН О. М., ПРУДКИЙ О. В., МОЗГОВИЙ В. В. Проектування асфальтобетонних шарів підсилення при капітальному ремонті автомобільних доріг з врахуванням існуючого стану дорожнього одягу	174
ЧУРСІН С. І., ВЕШНЕВСЬКА В. Г. Корозійна морозостійкість бетону в змінних умовах експлуатації конструкцій	181
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В. Водневі зв'язки між молекулами $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 та $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 в сумішах резорцину з пірокатехіном в конденсованому стані	186
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ЛОЙКО Д. П., МАМУЛАШВІЛІ М. О., ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В., АЛЕКСАНДРОВА В. Н., СОБОЛЄВ О. Ю. Коагуляція нанозародків по механізму спікання при кристалізації	194
БАЧУРІН О. М., СУХОРУКОВА І. В., БЄЛІКОВА В. А., КУХАР Г. В. Особливості складання ліцензійних угод	201
ГУЛЯК Д. В. Стабілізація процесів старіння бетонних сумішей та бетонів на кам'яновугільних в'язучих	208
ХАЛЮШЕВ О. К. Електрофізичні способи модифікування мінеральних компонентів бетону	213
ЄФРЕМОВ О. М., ЛІЩЕНКО Г. М. Вплив добавок шлаку та золи-винесення ТЕС на жаростійкі властивості портландцементного каменя	221
ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ В. А., ЛЯШЕНКО Т. В., КРЮКОВСЬКА С. А., ПІЩЕВА Т. І. Вплив полімерної фібри на ефективну в'язкість полімермінеральних композицій при різних швидкостях зсуву	226
ГОЛОЛОБОВ Б. Д., ШАРАБАРИН О. Г., БЕЛАШЕНКО К. Г., КОВАЛЬОВ І. М., ХАБІБУЛЛІН Е. М., НЕЧИПОРЕНКО С. А. Ресурсозбереження при виготовленні кришок люків оглядових колодязів.	233
ЗАВ'ЯЛОВ В. М., НЕВГЕНЬ М. О., НЕВГЕНЬ В. М. Температурно-усадочні деформації кислотостойкого бетону автоклавного твердіння	239
ГУБАР А. В. Формування структури бітумнополімерної емульсії при її виробництві і в процесі структурування холодного асфальтополімербетону	245
ВИРОВОЙ В. М., ГЕРЕГА О. М., КОРОБКО О. О. Спрямована організація та аналіз структури композитів, що містять полімери	250

## СОДЕРЖАНИЕ

КОННОВ Н. С. О физических и механических свойствах затвердевшей битумнополимерсерной эмульсионной мастики	3
ШИШКИНА А. А. Влияние комплексной добавки на свойства пенобетона	12
БЫЧКОВ А. Б., ШИШКИН А. А. Формирование прочности модифицированного гипсоцементного вяжущего	18
ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. И., БЕСПАЛОВ В. Л., КОНОВАЛОВ В. В., РЫБАЛКО И. Ф. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. I. Коксохимическое сырье	22
БРАТЧУН В. И., СТОЛЯРОВА Н. А., РАУС Е. О., БЕСПАЛОВ В. Л., ДЕРКАЧ М. В. Исследование физико-механических свойств литого асфальтополимерсеробетона, приготовленного с использованием фрезерованного асфальтобетонного лома	36
ЗОЛОТАРЕВ В. А., КУДРЯВЦЕВА ВАЛЬДЕС С. В. Особенности влияния содержания полимера типа СБС и ПАВ на адгезионные свойства битумов	42
ГАЛКИН А. В., ЗОЛОТАРЁВ Д. В. Особенности исследования битумов, модифицированных полимером СБС, методом люминесцентной микроскопии	49
ОНИЩЕНКО А. М., МОЗГОВОЙ В. В., ЖУКОВ А. А., НЕВИНГЛОВСКИЙ В. Ф., КУЦМАН А. М., БИЛАН А. А., ЖДАНЮК Е. В., ЮНАК А. Л. Методика оценки сцепления между асфальтобетонными слоями при сдвиге	53
РУНОВА Р. Ф., ТРОЯН В. В., ОСИПЕНКО В. В., ТЕРЕЩЕНКО С. В. Сульфатная активация пластифицированного шлакопортландцемента	61
ПУШКАРЕВА Е. К., ГОНЧАР О. А., БОРИСОВА А. И., САМЧЕНКО Д. М. Особенности вспучивания щелочных алюмосиликатных композиций, модифицированных железосодержащими добавками	67
КРИВЕНКО П. В., ГУЗИЙ С. Г., НИЗОВЦЕВА О. И. Исследование влияния модификаторов-добавок на адгезионные свойства геоцементных антикоррозионных покрытий	73
КРИВЕНКО П. В., ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ О. Н., ГЕЛЕВЕРА А. Г., ФЕДОРЕНКО Ю. В. Щелочно-реакционные заполнители в щелочных бетонах	81
ЛАПЧЕНКО А. С. Влияние содержания вяжущего на реологические характеристики асфальтополимербетонов и асфальтобетонов	90
ОКСАК С. В. Влияние содержания воды на свойства бетонов из влажных органоминеральных смесей	95
ЗАЙЧЕНКО Н. М., ГУБАРЬ В. Н. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с минеральными добавками, активированными в электрическом поле коронного разряда	99
ПОЛЯКОВ Д. М., КОВАЛЬ С. В. Самоуплотняющийся бетон с использованием карбонатного наполнителя	107
НАСТИЧ О. Б. Прочностные свойства пористого бетона, модифицированного железосодержащими добавками и окислителями	113
ГЕРАСИМОВА Е. В. Прочность бетонов с комплексной полимерной добавкой на основе железа и органических соединений	118
ПИЛИПЕНКО В. Н. Обеспечение долговечности бетона труб канализационных коллекторов в процессе эксплуатации	123
ПУНАГИН В. В. Особенности формирования деформативных характеристик модифицированного монолитного бетона	127
РУДЕНКО Д. В. Модифицированные бетоны повышенной сульфатостойкости	131



ПУНАГИНА Ю. В. Диффузионный и капиллярный массоперенос в формируемом подводном массиве	137
БЕЛОШИЦКАЯ Н. И. Исследование коррозионной стойкости пластбетона на модифицированном фурановом связующем ФАКФ	142
ДРАПАЛЮК М. В. Механизм разрушения кристаллогидратного сростка цементной матрицы бетона	146
ЗАЙЧЕНКО Н. М., САХОШКО Е. В. Влияние адсорбции поликарбоксилатных суперпластификаторов на подвижность цементных паст и раннюю прочность цементного камня	151
ЕФРЕМОВ А. Н., ШИРИНОВА Е. Т., КИЦЕНКО Т. П. Теплопроводность огнеупорных бетонов на основе щелочных вяжущих	158
БОРОДАЙ Д. И. Оценка долговечности железобетонных элементов мостов на стадии проектирования с учетом воздействия агрессивной среды и напряженно-деформированного состояния	163
ДОЛЯ А. Г., ТОДИРИКА В. В., ВОЛЫНСКИЙ В. В., БОРОДАЙ Д. И. Ремонт поврежденных поверхностей бетонных и железобетонных изделий	169
ОЛЬХОВОЙ Б. Ю., КУЦМАН А. Н., ПРУДКИЙ А. В., МОЗГОВОЙ В. В. Проектирование асфальтобетонных слоев усиления при капитальном ремонте автомобильных дорог с учетом существующего состояния дорожной одежды	174
ЧУРСИН С. И., ВЕШНЕВСКАЯ В. Г. Коррозионная морозостойкость бетона в изменяемых условиях эксплуатации конструкций	181
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В. Водородные связи между молекулами $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 и $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 в смесях резорцина с пирокатехином в конденсированном состоянии	186
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ЛОЙКО Д. П., МАМУЛАИШВИЛИ М. О., АЛЕКСАНДРОВА В. Н., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В., СОБОЛЕВ А. Ю. Коагуляция нанозародышей по механизму спекания при взрывной кристаллизации	194
БАЧУРИН А. Н., СУХОРУКОВА И. В., БЕЛИКОВА В. А., КУХАРЬ А. В. Особенности составления лицензионных договоров	201
ГУЛЯК Д. В. Стабилизация процессов старения бетонных смесей и бетонов на каменноугольных вяжущих	208
ХАЛЮШЕВ А. К. Электрофизические способы модифицирования минеральных компонентов бетона	213
ЕФРЕМОВ А. Н., ЛИЩЕНКО А. Н. Влияние добавок шлака и золы-уноса ТЭС на жаростойкие свойства портландцементного камня	221
ВОЗНЕСЕНСКИЙ В. А., ЛЯШЕНКО Т. В., КРЮКОВСКАЯ С. А., ПИЩЕВА Т. И. Влияние полимерной фибры на эффективную вязкость полимерминеральных композиций при разных скоростях сдвига	226
ГОЛОЛОБОВ Б. Д., ШАРАБАРИН А. Г., БЕЛАШЕНКО К. Г., КОВАЛЕВ И. Н., ХАБИБУЛЛИН Э. М., НЕЧИПОРЕНКО С. А. Ресурсосбережение при изготовлении крышек люков смотровых колодцев	233
ЗАВЯЛОВ В. Н., НЕВГЕНЬ Н. А., НЕВГЕНЬ В. Н. Температурно-усадочные деформации кислотостойкого бетона автоклавного твердения	239
ГУБАРЬ А. В. Формирование структуры битумополимерной эмульсии при ее производстве и в процессе структурирования холодного асфальтополимербетона	245
ВЫРОВОЙ В. Н., ГЕРЕГА А. Н., КОРОБКО О. А. Направленная организация и анализ структуры полимерсодержащих композитов	250

## CONTENTS

KONNOV M. S. About physical and mechanical properties of hardened bitumen polymer of sulphur emulsive mastic	3
SHISHKINA O. O. Influence of complex additives on of concrete foam properties	12
BICHKOV O. B., SHISHKIN O. O. Forming of durability of modified gypsumsotcement of astringent	18
PAKTER M. K., BRATCHUN V. I., BESPALOV V. L., KONOVALOV V. V., RYBALKO I. F. Prospects of road organic astringentson reseiving the basis of hard combustible 1. Coke chemical raw material	22
BRATCHUN V. I., STOLAROVAN. O., RAUS E. O., BESPALOV V. L., DERKACH M. V. Research of physic-mechanic properties of cast asphaltpolymersulphur concrete, prepared with the use milled asphaltic crow-bar	36
ZOLOTARYOV V. O., KUDRIAVTSEVA VALDES S. V. Features of influence of polymer composition of type SBS and PAV on adhesive properties of bitumens	42
GALKIN A. V., ZOLOTAREV D. V. Features of bitumens research modified by the polymer of SBS, method of luminescent microscopy	49
ONISCHENKO A. M., MOZGOVIY V. V., ZHUKOV O. O., NEVINGLOVSRY V. F., KUTSMAN O. M., BILAN O. O., ZHDANYUK K. V., YOUNAK A. L. Method adhesion estimation of between asphalt concrete layers while displacement	53
RUNOVA R. F., TROYAN V. V., OSIPENKO V. V., TERESHENKO S. V. The Sulphate activating of plasticized slag Portland cement	61
PUSHKAROVA K. R., GONCHAR O. A , BORISOVA A. I., SAMCHENKO D. M. Swelling particularities of the alkaline geopolymer compositions modified by ferrous additives	67
KRIENKO P. V., GUZIY S. G., NIZOVCEVA O. I. Research of influence off additives-modified on adhesive properties of geocement anticorrosive Coverings	73
KRIVENKO P. V., PETROPAVLOVSKIY O. N., GELEVERA A. G., FEDORENKO YU. V. Alkaline-reactionary fillers in alkaline concretes	81
LAPCHENKO A. S. Influence of astringent content on the rheological characteristic of asphalt-polymer-concretes and asphalt-concretes	90
OKSAK S. V. Effect of watr content on the properties of concretes of wet organic-mineral mixtures	95
ZAICHENKO M. M., GUBAR V. M. High durable fine-grained concretes with mineral additivies, activated in the electric field of Corona discharge	99
POLYAKOV D. M., KOVAL' S. V. Self-Compacting Concrete with Carbonate Filler	107
NASTICH O. B. Durable properties of porous concrete, modified by ferrous additives and oxidants	113
GERASIMOVA E. V. Durability of concretes, with complex polymeric additives on the basis of iron and organic compounds	118
PILIPENCO V. M. Providing concrete lasting of sewers pipes of sewerage collectors in the process of exploitation	123
PUNAGIN V. V. Features of deformative characteristics forming of modified monolithic concrete	127
RUDENKO D. V. Modified concretes with increased sulphate resistance	131
PUNAGINA YU. V. Diffusive and capillaceous mass transfer in the forming underwater	137
BELOSHITSKAN. I. Corrosion resistance research of plastic concrete on modified furan astringents FAKF	142

DRAPALUK M. V. Destruction mechanism of crystal hydrate concretion of cement matrix of concrete	146
ZAICHENKO M. M., SAKHOSHKO O. V. The adsorption influence of polycarboxylic superplasticizers on mobility and early durability of cement pastes	151
YEFREMOV O. M., SHYRYNOVA K. T., KYTCENKO T. P. Thermal conductivity of the refractory concretes on the basis of the alkaline astringents	158
BORODAJ D. I. Estimation of bridge reinforced concrete lasting on the designing considering aggressive medium influence and tensile deformed state	163
DOLYA A. G., TODIRIKA V. V., VOLYNSKIY V. V., BORODAJ D. I. Repair damaged surface of the concrete and reinforced concrete wares	169
OLKHOVYY B. YU., KUTSMAN O. M., PRUDKVI O. V., MOZGOVIY V. V. Asphalt concrete layers designing of strengthening at the capital repair of highways taking into account the existent state of road covering	174
CHURSIN S. I., VECHNEVSKA V. G. Corrosive frost-resistance of concrete in the changeable operation conditions of constructions	181
ALEKSANDROV V. D., SCHEBETOVSKAYA N. V. Hydrogen links between molecules $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 and $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 in mixture of resorcin with pyrocatechol in the condensed condition	186
ALEKSANDROV V. D., LOIKO D. P., MAMULAISHVILI M. O., SCHCBETOVSKAYA N. V., ALEKSANDROVA V. N., SOBOLEV A. YU. Coagulation nanogermers on the sintering mechanism at explosive crystallization	194
BACHURIN O. M., SUKHORUKOVA I. V., BELIKOVA V. A., KUKHAR A. V. Features of license contracts working out	201
GULYAK D. V. Stabilization of concrete mixtures and concretes fatigue on the organic astringent	208
KHALJUSHEV O. K. Rower physical methods of concrete mineral component modifying	213
YEFREMOV O. M., LISCHENKO G. M. Influence of slag additives and fly ash on the fire-resistant properties of Portland cement stone	221
VOZNESENSKY V. A., LYASHENKO T. V., KRYUKOVSKAYA S. A., PISHCHEVA T. I. Influence of polymeric fibres on effective viscosity of polymer-mineral compositions at various shear rates	226
GOLOBOV B. D., SHARABARIN A. G., BELASHENKO K. G., KOVALYOV I. M., HABIBULLIN E. M., NECHIPORENKO S. A. The resources during saving manufacturing of hatch covers of inspection pits	233
ZAV'ALOV V. M., NEVGEN' M. O., NEVGEN' V. M. Temperature shrinkage deformations of acid resistant concrete of autoclave hardening	239
GUBAR A. V. Forming of asphalt bitumen polymer emulsion and in the course of cold asphalt polymer concrete structuring	245
VIROVOJ V. M., HEREGA O. M., KOROBKO O. O. Polymer-containing composite materials: directed organization and analysis of structure	250