ISSN 1814-3296

ВІСНИК

ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Випуск 2010-5(85)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, КОНСТРУКЦІЇ ТА ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗВЕДЕННЯ БУДІВЕЛЬ І СПОРУД

ТОМ І

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 2010-5(85)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, КОНСТРУКЦІЇ ТА ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗВЕДЕННЯ БУДІВЕЛЬ І СПОРУД

ТОМ І

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 №2 від 25.10.2010

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
Югов А.М., д.т.н., професор, заступник головного редактора
Зайченко М. М., д.т.н., професор відповідальний секретар випуску
Кожемяка С. В., к.т.н., доцент відповідальний секретар випуску
Анненкова М.В., асистент, відповідальний секретар випуску
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.;
Веретенников В. І., к.т.н., професор;
Горожанкін С. А., д.т.н., професор;
Колесніченко В. Г., к.т.н., професор;
Лобов М. І., д.т.н., професор;
Мішин А. В., д.т.н., професор;
Медведєв Е. М., д.т.н., ст.н.сп.;
Пенчук В. О., д.т.н., професор;
Хмара Л. А., д.т.н., професор;
Черненко В. К., д.т.н., професор.

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

Підписано до друку 20.11.2010 Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.
Друк різографічний. Умов. друк. арк. 24.0 Тираж 300 прим. Заказ 286-10

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, 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 поліграфічному центрі ДонНАБА
86123, Донецька область, м. Макіївка, вул. Державіна, 2

© Донбаська національна академія будівництва і архітектури, 2010

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 541.64:542.62:546.23

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БЕТОНА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В работе показана возможность применения методов анализа термодинамических характеристик для процесса затвердевания бетона в постоянном электрическом поле. Получены выражения для энергии Гиббса, энтальпии, критических размеров микрочастиц и работы их образования в поле. Представлены зависимости свободной энергии Гиббса от размера зародыша при затвердевании бетона в электрическом поле. Показано, что существенное влияние на ΔG начинают оказывать электрические поля с напряженностью выше 10^7 В/м. С увеличением напряженности электрического поля уменьшается работа образования критического зародыша и его размер.

энергия Гиббса, затвердевание, электрическое поле, зародышеобразование, бетон

Как известно, для получения качественных изделий из бетона используют в основном механические воздействия (прессование, вибрацию, центрифугирование) и тепловую обработку бетона на различных этапах затвердевания. Вместе с этим возможны и другие эффективные способы воздействия, в том числе и электрические. Основоположником применения явления электризации в технологии получения бетона можно считать доктора технических наук Василия Андреевича Матвиенко. Основные положения данного способа изложены в его докторской диссертационной работе "Электрическая активация в технологии бетона и изделий" (1993 г.). Данное научное направление, созданное проф. Матвиенко В. А., с успехом развивают его ученики, в частности, д.т.н. Н. М. Зайченко (см. его кандидатскую диссертацию "Бетоны, электроактивированные на стадии вибрационного уплотнения" (1995 г.) и докторскую диссертацию "Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой" (2009 г.)).

Вместе с тем, для дальнейшего развития данного научного направления следует развивать теорию и набирать новый банк экспериментальных результатов. Одним из аспектов, не изучавшихся ранее, является анализ термодинамических характеристик при затвердевании бетона (энергия Гиббса, энтальпия затвердевания, работа образования нанозародышей и др.).

Затвердевание бетона из раствора можно уподобить фазовому превращению первого рода, т.к. при нем происходит выделение теплоты и меняется плотность тела. В данном случае можно воспользоваться анализом, который с успехом применялся нами [1] для случая кристаллизации расплава диэлектрика в постоянном электрическом поле.

Рассмотрим систему жидкий – твердый диэлектрик в однородном постоянном электрическом поле с напряженностью $\vec{E}$ при постоянном внешнем давлении (p=const). Свободная энергия Гиббса i-той массовой фазы в поле равна

$$G_i(T,E) = G_i^0(T) + W_i(E), \tag{1}$$

где $G_i^0(T)$ – энергия Гиббса i-той фазы в отсутствие поля как функции температуры, $W_i(E)$ – дополнительная энергия, обусловленная электризацией диэлектрика:

$$W_i(E) = \left(\varepsilon_0 \varepsilon_i \, E^2/2\right)V, \tag{2}$$

© В. Д. Александров,2010

где e_0 – электрическая постоянная, e_i – диэлектрическая проницаемость i-той фазы, V – объём.

Тогда разность энергий в твёрдой (W_2) и жидкой (W_1) фазах можно записать

$$W_2 - W_1 = \alpha E^2 V, \tag{3}$$

Условие равновесия при затвердевании в электрическом поле $G_2^E(T,E) = G_1^E(T,E)$, с учётом (1) и (3) запишем в виде

$$G_2^0(T) = G_1^0(T) + \alpha E^2. \tag{4}$$

Дифференцируя уравнение (4) по E и учитывая, что $\left(\partial G_2^0/\partial T\right)_{p,E} = S_2^0$, $\left(\partial G_1^0/\partial T\right)_{p,T} = S_1^0$, $S_2^0 - S_1^0 = \Delta H^0/T_L^0$, где T_L^0 – температура равновесного затвердевания диэлектрика в отсутствие поля; S_1^0 и S_2^0 – энтропии соответствующих фаз, ΔH_0 – изменение энтальпий при затвердевании в отсутствии поля, получим

$$dT = \left(2\alpha T_L^0 V/\Delta H^o\right) E dE. \tag{5}$$

Интегрируя (5) от T_L^0 при $E = 0$ до T_L^E при $E \neq 0$, находим

$$T_L^E = T_L^0\left(\Delta H^0 + \alpha E^2 V\right)/\Delta H^0. \tag{6}$$

Обозначив изменение энтальпии в поле

$$\Delta H^E = \Delta H^0 + \alpha E^2 V, \tag{7}$$

получим зависимости температуры фазового превращения T_L^E и удельной теплоты затвердевания L^E в электрическом поле:

$$T_L^E = T_L^0(1 + \alpha E^2/L^0), \tag{8}$$

и

$$L^E = L^0 + \alpha E^2, \tag{9}$$

где $\alpha' = \alpha\rho$, $[L]$ = Дж/кг.

Проанализируем изменение удельной объёмной свободной энергии Гиббса ($\Delta q^E = DG_V^E/V$) при затвердевании объема V, находящегося в электрическом поле. Из выражений (1) и (3) следует, что

$$\Delta q^E = \Delta q^0 + \alpha E^2, \tag{10}$$

где Δq^0 – изменение удельной энергии при затвердевании в отсутствие электрического поля ($E = 0$). Величина Δq^0 связана с изменением температуры ΔT^0 относительно температуры равновесного затвердевания T_L^0:

$$\Delta q^0 = \rho L^0 \Delta T^0/T_L^0, \tag{11}$$

где ρ – плотность вещества.

В электрическом поле

$$\Delta q^E = \rho L^E \Delta T^E/T_L^E. \tag{12}$$

Подставив в (12) выражение для T_L^E и L^E из (8) и (9) с учётом (11) получим

$$\Delta q^E = \Delta q^0 \Delta T^E/T^0,$$

или

$$\Delta q^E = \frac{\rho L^0}{T_L^0} \Delta T^E. \tag{13}$$

Используя (10), (11) и (13), можно связать понижение температуры затвердевания в поле ΔT^E и без поля ΔT^0:

$$\Delta T^E = \Delta T^0 + \alpha E^2 T_L^0 / (\rho L^0). \tag{14}$$

Как видим, изменение температуры затвердевания диэлектрика зависит от разности диэлектрической проницаемости твёрдой и жидкой фаз ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$), а также от напряжённости электрического поля.

Величины Δq_V, T_L, L, ΔT входят в выражения для вычисления критических размеров наноучастков твердой фазы и работы их образования при кристаллизации. При образовании подобных зародышей в электрическом поле изменение свободной энергии Гиббса равно

$$\Delta G^E = -\Delta G_V^E + \Delta G_F^E \pm \Delta G_D^E. \tag{15}$$

Слагаемое ΔG_D^E, которое связано с дефектами и механическими напряжениями, в данной работе рассматривать не будем. "Объёмная" составляющая $\Delta G_V^E = \Delta q^E V$, где V – объём зародыша; "поверхностная" составляющая $\Delta G_F^E = \sigma^E F$. Положим, что зародыш твердой фазы имеет кубическую форму ($F = 6l^2, V = l^3$), и в отсутствии электрического поля изотропен.

Полевой эффект свяжем с поверхностным натяжением:

$$\sigma_{SL}^E = \sigma_{SL}^0 + \sigma^E, \tag{16}$$

где σ_{SL}^0 – межфазное поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – раствор в отсутствие поля, $\sigma^E = -p_0 E / a^2$ – энергия электризации единицы поверхности (p_0 – дипольный момент молекулы, a – период решётки) с учётом того, что p_0 сонаправлен с E.

Тогда слагаемое ΔG_F^E в (15) можно представить в виде

$$\Delta G_F^E = \sigma^E F = 6\left(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E\right) l^2. \tag{17}$$

Окончательное изменение энергии Гиббса (15) при образовании нанозародыша твердой фазы будет иметь следующий вид

$$\Delta G^E = -\Delta q^E l^3 + 6\left(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E\right) l^2. \tag{18}$$

Из условия минимума $\partial(\Delta G^E)/\partial l\big|_{E=const} = 0$ получаем

$$l_k = \frac{4\left(\sigma_{SL}^0 - \frac{p_0}{a^2} E\right)}{\Delta q^E}. \tag{19}$$

На рис. 1 представлены зависимости свободной энергии Гиббса от размера зародыша при затвердевании бетона в электрическом поле. Видно, что существенное влияние на ΔG начинают оказывать поля выше 10^7 В/м. С увеличением напряженности электрического поля уменьшается работа образования критического зародыша $A_C^E = \Delta G_{\max}^E$ и его размер l_k.

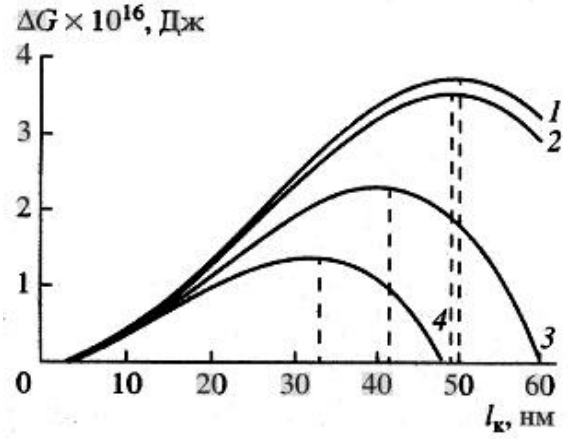


Рисунок 1 — Зависимости свободной энергии Гиббса от размера зародыша при кристаллизации воды в электрическом поле с различными напряженностями: 10^8(2), 5×10^8 (3), 5×10^8 В/м (4); 1 — в отсутствие поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Д., Постников В.А. // Неорганические материалы. — 2003. — Т. 39. — №12. — С. 1527-1528.
2. Матвиенко В.А., Толчин С.М. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона [Текст] / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин. — Макеевка: РИС ОМС ДГАСА, 1998. — 154 с.

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ

АНАЛІЗ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ЗАТВЕРДІННІ БЕТОНУ У ПОСТІЙНОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У роботі показана можливість застосування методів аналізу термодинамічних характеристик для процесу затвердіння бетону в постійному електричному полі. Отримано вираження для енергії Гіббса, ентальпії, критичних розмірів мікрочастинок і роботи їх утворення в поле. Представлено залежності вільної енергії Гіббса від розміру зародку при затвердіванні бетону в електричному полі. Показано, що суттєво впливати на ΔG починають електричні поля з напруженістю більше 10^7 В/м. З підвищенням напруженості електричного поля зменшується робота утворення критичного зародку та його розмір.
енергія Гіббса, затвердіння, електричне поле, зародкоутворення, бетон

V. D. ALEKSANDROV

THE ANALYSIS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS WHILE CONCRETE HARDENING IN CONSTANT ELECTRIC FIELD

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

In this work the possibility of methods application of thermodynamic characteristics analysis for process of concrete hardening in constant electric field has been demonstrated. The expressions for Gibbs energy, enthalpy, and the critical sizes of microparticles and work of their formation in the field have been received. Dependences of Gibbs free energy on the size of inital stage whill hardening of concrete in the electric field arere presented. It is shown that the substantial influence on ΔG the electric fields with tension higher 10^7 V/m begin to act. The higher the tension of electric-field is the smaller the work of formation of critical inital stage seed and its size.
energy of Gibbs, hardening, electric field, germ formation, concrete

Александров Валерій Дмитрович — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і 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: фізико-хімічні основи кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації.

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: физико-химические основы кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации.

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 Held of physics and chemistry of crystal substances (the USA). Scientific interests: physical and chemical bases of kinetics processes of substances crystallization: growth of crystals, mass crystallization.

УДК 691.32

Н. В. АСТАХОВА, А. А. ШИШКИН
Криворожский технический университет

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО ЩЕЛОЧНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НА ДЕФОРМАТИВНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Рассмотрены результаты исследования влияния активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора на усадку цементного камня и его деформации под нагрузкой, а также на прочность его сцепления с бетонной поверхностью и металлом. Введение в портландцемент активированного железосодержащего наполнителя в количестве 20% и железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5% от массы цемента приводит к снижению деформативности цементного камня под действием нагрузки. При этом скорость формирования деформативных свойств данного цементного камня выше по сравнению с бездобавочным. В результате проведенных экспериментов было доказано, что цементный камень, содержащий активированный наполнитель и железосиликатный щелочной коллоидный раствор, обладает прочностью сцепления с металлом и бетоном не ниже прочности сцепления с ними бездобавочного цементного камня.

активированный наполнитель, железосиликатный щелочной коллоидный раствор, цементный камень, деформации, адгезионные свойства

Усадка цементного камня продолжается и после приобретения им определенной прочности [1]. В данной группе экспериментов исследовалась усадка цементного камня в зависимости от содержания активированного наполнителя. В условиях эксперимента введение в состав цемента активированного наполнителя приводит к уменьшению усадки цементного камня (рис. 1). При содержании активированного наполнителя в количестве 50% и более, усадка цементного камня практически отсутствует, т.е. цемент с таким содержанием активированного наполнителя можно отнести к безусадочным.

Деформации цементного камня под нагрузкой, как известно [1, 2], зависят от величины внешней нагрузки и состава цемента.

В условиях эксперимента введение в цемент активированного наполнителя приводит к уменьшению предельной сжимаемости цементного камня (табл. 1).

При 20%-ном содержании активированного наполнителя в системе в возрасте 7 суток максимальную величину начального модуля упругости имеет цементный камень при водоцементном отношении 0,28, а минимальную — цементный камень при водоцементном отношении 0,36 (табл. 2).

К возрасту 14 суток при водоцементном отношении 0,28 величина начального модуля упругости уменьшается в 1,6 раза; при водоцементном отношении 0,32 величина начального модуля упругости увеличивается в 1,2 раза; при водоцементном отношении 0,36 величина начального модуля упругости возрастает в 2,4 раза.

Максимальную величину начального модуля упругости имеет цементный камень с водоцементным отношением 0,32, а минимальную — цементный камень с водоцементным отношением 0,36 (табл. 2).

В возрасте 14 суток при водоцементном отношении 0,36 величина начального модуля упругости цементного камня, содержащего 20% активированного наполнителя, по сравнению с контрольным образцом, больше на 5,3%. К возрасту 28 суток, при водоцементном отношении 0,32, величина начального модуля упругости увеличивается в 1,8 раза; при водоцементном отношении 0,36 величина

© Н. В. Астахова, А. А. Шишкин, 2010

Таблица 1 — Деформативность цементного камня

Предел прочности при сжатии, МПа	Максимальная относительная деформация, ε	Содержание ТДЧ, %	Водоцементное отношение	Возраст, сут.
31,25	0,0075	0	0,28	14
21,875	0,0075	0	0,36	14
34,375	0,0053	0	0,36	28
36,25	0,006	0	0,4	28
28,125	0,006	20	0,28	7
31,25	0,00631	20	0,32	7
10,93	0,00850	20	0,36	7
24,375	0,00734	20	0,28	14
38,125	0,00775	20	0,32	14
23,75	0,00516	20	0,36	14
42,5	0,00641	20	0,32	28
31,25	0,00644	20	0,36	28
21,875	0,00534	30	0,28	7
23,75	0,00616	30	0,32	7
17,5	0,00916	30	0,36	7
23,44	0,00603	30	0,28	14
23,75	0,0065	30	0,32	14
26,56	0,00766	30	0,36	14
40,625	0,00494	30	0,28	28
34,375	0,00572	30	0,32	28
30,0	0,00484	30	0,36	28
20,312	0,00500	40	0,28	7
9,375	0,00366	40	0,32	7
11,25	0,00506	40	0,36	7
28,125	0,00714	40	0,28	14
28,125	0,00534	40	0,32	14
15,0	0,00688	40	0,36	14
30,0	0,00725	40	0,28	28
25,0	0,00494	40	0,32	28
21,25	0,00500	40	0,36	28

Примечание. ТДЧ — активированный наполнитель

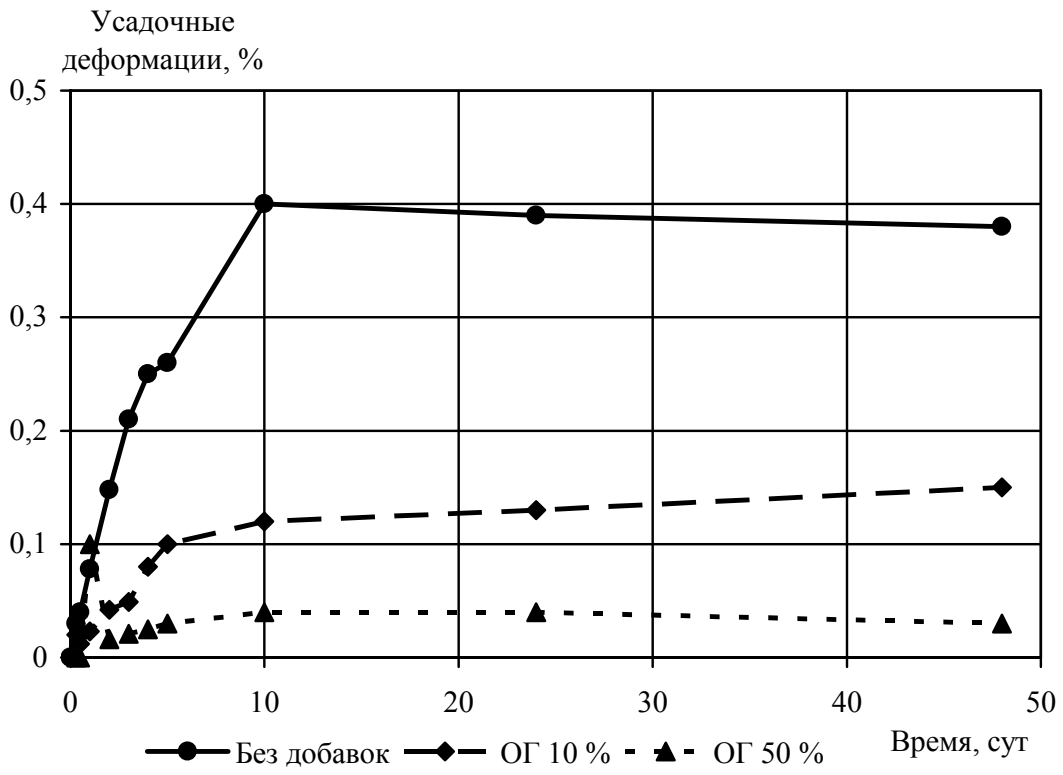


Рисунок 1 — Усадка цементного камня: ОГ — активированный наполнитель.

Таблица 2 — Начальный модуль упругости цементного камня, МПа

Содержание ТДЧ, %	Водоцементное отношение	Возраст, сут		
		7	14	28
0	0,28	-	2323,4	4289,9
То же	0,32	-	1596,7	3454,8
То же	0,36	2441,4	1523,4	-
20	0,28	2934,3	2382,8	3708,4
То же	0,36	895,9	2199,1	2349,6
То же	0,32	2083,3	2470,4	3710,1
30	0,32	3442,03	1826,9	3055,6
То же	0,36	1464,4	1952,9	3529,4
То же	0,28	1943,8	1802,9	1967,2
40	0,32	2155,2	3537,9	2074,7
То же	0,36	1595,7	1149,4	1778,2

Примечание. ТДЧ — активированный наполнитель

начального модуля упругости возрастает в 1,07 раза. Максимальной величиной начального модуля упругости обладает цементный камень с водоцементным отношением 0,32, а минимальной — цементный камень с водоцементным отношением 0,36 (табл. 2).

Таким образом, с увеличением возраста, не зависимо от содержания активированного наполнителя, величина начального модуля упругости цементного камня возрастает. При 20% и 40% содержании активированного наполнителя наибольшее значение начального модуля упругости практически всегда имеет цементный камень при водоцементном отношении 0,32. Следовательно, это наиболее оптимальное значение водоцементного отношения, которое обеспечивает формирование большего количества кристаллических новообразований и меньшее количество геля в продуктах гидратации цемента в присутствии железосиликатного щелочного коллоидного раствора и активированного наполнителя.

Следовательно, введение в портландцемент активированного железосодержащего наполнителя в количестве 20% и железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5% от массы цемента приводит к снижению деформативности цементного камня под действием нагрузки. При этом скорость формирования деформативных свойств данного цементного камня выше по сравнению с бездобавочным.

Влияние активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора на адгезионные свойства цементного камня

Адгезионные свойства являются одними из основных, определяющих область применения цемента. При производстве железобетонных конструкций должно быть обеспечено надежное сцепление бетона с арматурой, а при производстве ремонтных работ — надежное сцепление с материалами ремонтируемых конструкций [3].

В данной группе экспериментов исследовалась прочность сцепления цементного камня с металлом и бетонной поверхностью в зависимости от содержания активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора.

В условиях эксперимента увеличение содержания активированного наполнителя в цементе до 30% и железосиликатного щелочного коллоидного раствора до 0,55% от массы цемента приводит к увеличению прочности сцепления цементного камня с металлом и бетоном (рис. 2 и 3).

Увеличение содержания этих компонентов свыше указанных пределов снижает прочность сцепления цементного камня с металлом и бетоном.

Необходимо отметить, что увеличение прочности сцепления цементного камня, содержащего активированный железистыми цеолитами наполнитель и железосиликатный щелочной коллоидный

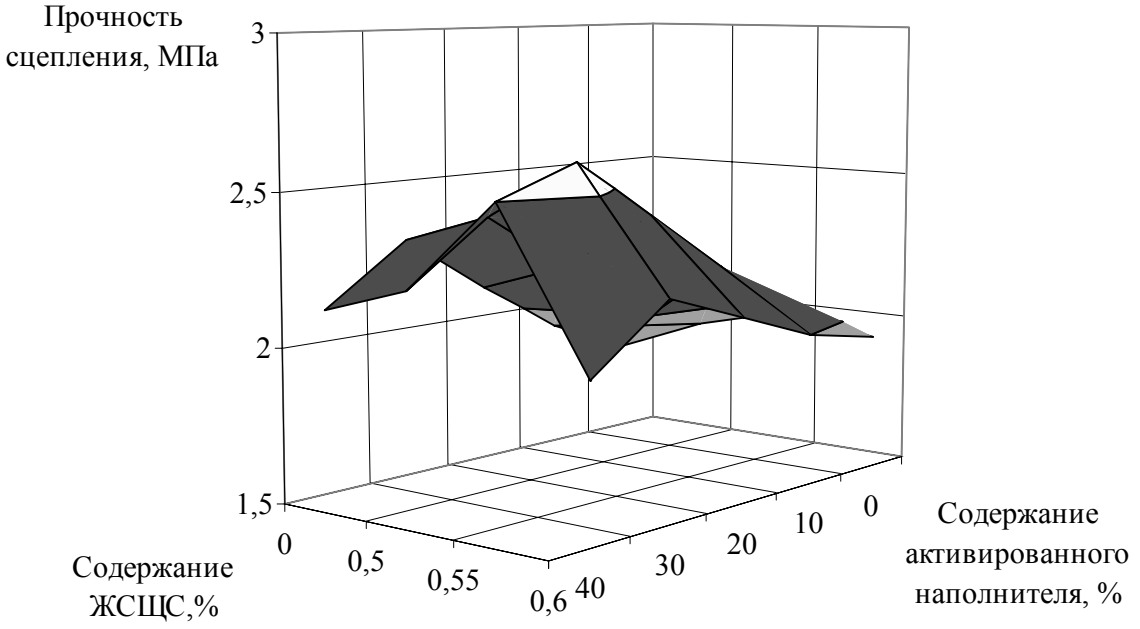


Рисунок 2 — Прочность сцепления цементного камня с металлом: ЖСЩС — железосиликатный щелочной коллоидный раствор.

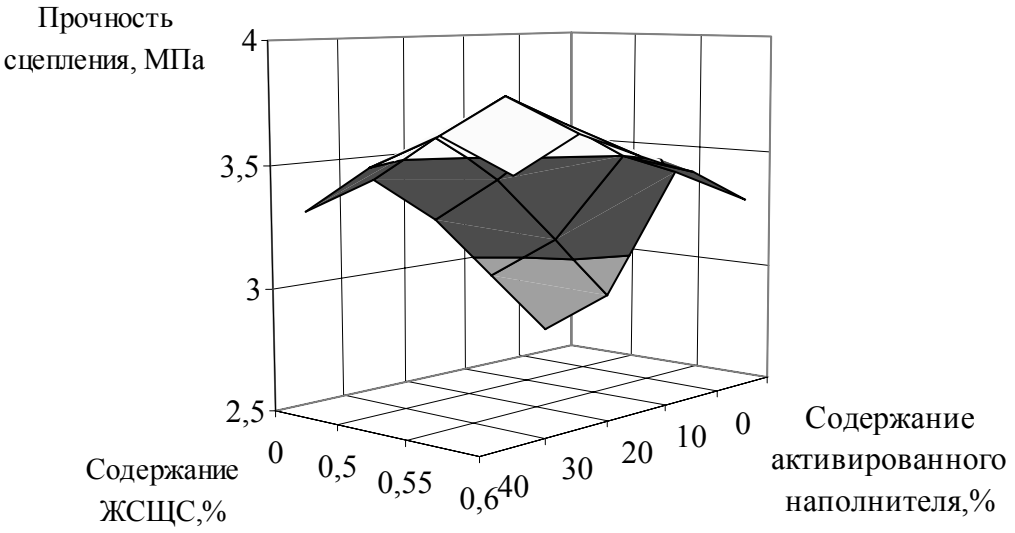


Рисунок 3 — Прочность сцепления цементного камня с бетоном: ЖСЩС — железосиликатный щелочной коллоидный раствор.

раствор, не намного превышает прочность сцепления с аналогичным материалом бездобавочного цементного камня. Однако влияние железосиликатного щелочного коллоидного раствора на адгезионные свойства цементного камня более ощутимо по сравнению с активированным наполнителем.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было доказано, что цементный камень, содержащий активированный наполнитель и железосиликатный щелочной коллоидный раствор, обладает прочностью сцепления с металлом и бетоном не ниже прочности сцепления с ними бездобавочного цементного камня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю. М. Технология бетона: Учеб. пособие для вузов. — М.: Высш. школа, 1978. — 455 с., ил.
2. Ахвердов И. Н. Основы физики бетона. — М.: Стройиздат, 1981. — 464 с.
3. Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов / Под ред. Тимашева В. В. — М.: Высш. шк., 1980. — 472 с., ил.
4. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для студ. вузов. — 4-е изд. перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1986. — 464 с.
5. Шишкин А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред. Дис. докт. техн. наук. Кривой Рог, 2003. — 356 с.

Н. В. АСТАХОВА, О. О. ШИШКІН

ВПЛИВ АКТИВОВАНОГО НАПОВНЮВАЧА ТА ЗАЛІЗОСИЛІКАТНОГО ЛУЖНОГО КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ НА ДЕФОРМАТИВНІ ТА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Криворізький технічний університет

Розглянуті результати досліджень впливу активованого наповнювача та залізосилікатного лужного колоїдного розчину на усадку цементного каменю та його деформації під навантаженням, а також на міцність його зчеплення з бетонною поверхнею та металом. Введення в портландцемент активованого залізосилікатного наповнювача у кількості 20% та залізосилікатного лужного колоїдного розчину у кількості 0,5% від маси цементу призводить до зниження деформативності цементного каменю під дією навантаження. При цьому швидкість формування деформативних властивостей цього цементного каменю вища в порівнянні з бездобавочним. В результаті проведених експериментів було доведено, що цементний камінь, який містить активований наповнювач та залізосилікатний лужний колоїдний розчин, має міцність зчеплення з металом та бетоном не нижче міцності зчеплення з ними бездобавочного цементного каменю.

активований наповнювач, залізосилікатний лужний колоїдний розчин, цементний камінь, деформації, адгезійні властивості

N. V. ASTAKHOVA, O. O. SHISHKIN

EFFECT OF ACTIVATED FILLER AND IRON-SILICATE ALKALINE COLLOIDAL SOLUTIONS ON DEFORMATION AND ADHESION PROPERTIES OF THE CEMENT STONE

Krivorozsk Engineering University

The results of research of the effect of activated filler and iron-silicate alkaline colloidal solution on cement stone shrinkage and its deformation under loading, as well as on the durability of its adhesion with concrete surface and metal are considered in the article. Introduction activated iron-containing filler into Porltland cement of 20% and iron-silicate alkaline colloidal solution in the amount of 0,5% of cement weight leads to decrease in cement deformability under loading. At that same time the speed of cement deformative properties formation is higher in comparison with cement without additives. As the result it was proved that cement paste containing activated filler and iron-silicate alkaline colloidal solution has adhesion durability with metal and concrete not less than adhesion strength with cement stone without additives.

activated filler, iron-silicate alkaline colloidal solution, cement stone, deformation, adhesion properties

Астахова Наталя Валентинівна — кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Шишкін Олександр Олексійович — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького технічного університету, член-кореспондент Академії гірничих наук України. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Астахова Наталья Валентиновна — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Шишкин Александр Алексеевич — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета, член-корреспондент Академии горных наук Украины. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Astakhova Natalya Valentinovna — candidate of science, Assistant Professor of “Technology of Building Products, Materials and Structures” Chair of Krivorozsk Engineering University. Scientific interests: development of effective technologies of processing of waste raw material in the components of composition materials.

Shishkin Olexandr Oleksiyovych — doctor of Engineering sciences, professor, and the Head of “Technology of Building Products, Materials and Structures” Chair of Krivorozsk Engineering University. Scientific interests: development of effective technologies of processing of waste raw material in the components of composition materials.

УДК 666. 293

В. И. БОЛЬШАКОВ, Ю. Л. САВИН, А. П. ПРИХОДЬКО, Л. С. САВИН, Т. Н. ДУБОВ, Е. Б. ЗАЛОГИНА, Е. Ю. САВИН
Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПЕРЕД СТЕКЛОЭМАЛИРОВАНИЕМ

В статье рассмотрено физико-химическое влияние ПАВ на процессы обезжиривания и травления стального субстрата перед нанесением защитных стеклопокрытий. Определены оптимальные концентрации не изучавшихся ранее добавок ПАВ, эффективно снижающих продолжительность очистки поверхности стали перед эмалированием. Предложены комплексные добавки, состоящие из анионных и неионогенных соединений, введение которых в щелочной раствор позволяет снизить его поверхностное натяжение, улучшить качество обработки поверхности стали перед техническим травлением.

В результате изучения ингибирующей, противодороживающей способности попутных продуктов коксохимического производства была расширена номенклатура добавок, положительно влияющих на качество эмалевого покрытия. Выполненные исследования позволили создать усовершенствованную технологию химической подготовки поверхности стали перед эмалированием.

процесс, подготовка, сталь, защитное стеклоэмалирование

Формулировка проблемы. Химическая обработка поверхности стали перед эмалированием является актуальной проблемой и состоит в последовательном осуществлении операций обезжиривания, травления, иногда нанесении сцепляющего слоя, нейтрализации остатков кислоты и промежуточных промывок водой. Решающее влияние на качество формирующегося слоя эмали оказывает обезжиривание и травление поверхности стали. При этом обезжиривающие и травильные композиции должны обладать высокой химической активностью с тем, чтобы эффективно разрушать и удалять пленки загрязнения, а также растворять оксиды железа, придавать поверхности оптимальный микрорельеф, способствующий формированию качественного эмалевого слоя. Однако эти процессы изучены еще недостаточно, так как до настоящего времени не сформулированы основные требования к обезжиривающему раствору, не обоснована физико-химическая сущность оптимального применения компонентов для проведения операций обезжиривания и травления, поэтому во многих случаях не достигается полнота очистки, в результате чего ухудшается качество стеклоэмалевого покрытия на изделиях. Все изложенное выше свидетельствует о недостаточности научных разработок по проведению весьма важных переделов химической обработки поверхности стали перед эмалированием. Поэтому возникает необходимость в углубленном изучении процессов обезжиривания и травления поверхности малоуглеродистой стали перед нанесением защитного стеклоэмалевого покрытия [1-9].

Основное содержание экспериментально-теоретической части. В настоящее время стальные детали обезжиривают многокомпонентными щелочными растворами. Подбор составляющих для ванн обезжиривания с целью качественной очистки поверхности стали перед эмалированием часто случаен, поэтому во многих случаях не достигается полнота удаления загрязнений, в результате чего ухудшается качество стеклоэмалевого покрытия [1-3].

© В. И. Большаков, Ю. Л. Савин, А. П. Приходько, Л. С. Савин, Т. Н. Дубов, Е. Б. Залогина, Е. Ю. Савин, 2010

Обычно составы растворов для ванн обезжиривания содержат неорганические соли карбонатов, фосфатов, силикатов и щелочи в суммарном количестве 80-120 г/л. В последнее время при прокатке листовой стали и штамповке черновых деталей применяют новые виды смазок, которые прочно пристают к поверхности металла и затруднительно удаляются водными растворами неорганических солей. В связи с этим возникает необходимость в обосновании применения тех или иных количеств солей, их смесей для приготовления эффективных растворов, обеспечивающих качественную подготовку поверхности металла перед эмалированием, а также целесообразно уяснить химико-технологическую роль каждого компонента в оптимизации состава обезжиривающей композиции [1-3; 10-12].

Применение углекислого натрия в обезжиривающих растворах объясняется тем, что это соединение при растворении ионизируется на слабополяризующие катионы и среднеполяризущие анионы. В результате обменного взаимодействия анионов соли с водой образуется слабодиссоциируемая кислота. Такого рода раствор является щелочным. Благодаря этому карбонат натрия способен создавать значительный щелочной резерв без высокой начальной щелочности, что важно при обезжиривающей очистке [10; 13-15].

Введение в состав очищающих растворов гидроксида натрия вызвано тем, что при растворении его образуется начальная щелочность за счет диссоциации сильного электролита [16-20].

Использование силиката натрия обусловлено тем, что данная соль, подвергаясь гидролизу, дает ортокремневую кислоту в коллоидном состоянии, которая проявляет способность диспергировать твердые вещества при очистке загрязнений, предупреждая их повторное осаждение на очищенной поверхности. Силикаты натрия создают необходимую щелочность и в определенных условиях образуют заряженные мицеллы, которые притягивают к себе частицы загрязнений.

При использовании солей фосфорной кислоты, например, тринатрийфосфата, образуется слабоионизированная кислота. Фосфат-ионы обладают сильным пептизирующим свойством, то есть способностью измельчать крупные частицы загрязнений в более мелкие, иногда до коллоидных размеров. Кроме того, фосфаты снижают жесткость воды и тем самым повышают поверхностную активность мыл, они одновременно обладают хорошими очищающими свойствами [16; 21-24].

Таким образом, рассмотрев действие неорганических солей, приходим к выводу, что необходимыми компонентами щелочных моющих средств в технологии обезжиривания поверхности эмалируемой стали являются: Na_2CO_3, $NaOH$, Na_2SiO_3, Na_3PO_4.

Химическое взаимодействие на поверхности эмалируемой стали начинается столкновением молекул, ионов неорганических солей с частицами загрязнений. Чем больше столкновений между молекулами произойдет в единицу времени, тем больше будет скорость реакции. Количественная оценка течения химической реакции в гомогенной среде определяется законом действия масс Бекетова, Гульдберга-Вааге: "при данных условиях скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ". Особенностью гетерогенных процессов является сложность и многостадийность. В них есть стадии переноса веществ. Сначала переносятся реагирующие вещества к поверхности раздела фаз. Вторая стадия — сама химическая реакция, третья — отвод продуктов реакции из реакционной зоны. Так как скорость всех стадий пропорциональна поверхности раздела фаз, то скорость гетерогенной реакции зависит от отношения поверхности к объему. Если же скорости отдельных стадий близки друг другу, то более быстрые стадии могут оказывать влияние на скорость более медленной. Степень обезжиривания загрязненной поверхности существенно зависит от количественного содержания указанных солей и определяется ионностью среды [25-30]. С увеличением концентрации анионов ионность среды растет. Это также необходимо учитывать при составлении оптимальных рабочих растворов, применяемых для химического обезжиривания. Эмульгирующая способность растворов повышается в ряду анионов: гидрокарбонаты, гидрофосфаты, карбонаты, силикаты, фосфаты. Для определения оптимальных концентраций компонентов при обезжиривании загрязненной поверхности стали изучены различные растворы (табл. 1).

Результаты экспериментов показали, что с повышением концентрации едкого натрия в щелочном растворе при температуре 343^0 К продолжительность обезжиривания значительно сокращается. При содержании едкого натрия более 40 г/л обезжиривается трудносмываемый налет загрязнений. Повышение концентрации тринатрийфосфата и жидкого стекла до 10 г/л также сокращает время очистки. Если в растворе содержится 40 г/л силиката натрия, то процесс очистки затрудняется вследствие образования кристаллических сгустков.

Таблица 1 — Продолжительность (мин) обезжиривания поверхности образцов стали 08 кп в щелочных растворах различной концентрации*)

Серия	Концентрация тринатрийфосфата, г/л	Концентрация едкого натрия, г/л								
		30			60			90		
		Концентрация углекислого натрия, г/л								
		0	40	80	0	40	80	0	40	80
1	0	80	78	75	71	68	61	54	50	48
2	2,5	65	64	62	59	57	50	44	40	37
3	5,0	55	53	51	48	46	41	39	36	34
4	10,0	50	47	46	42	40	38	35	33	30

*) Концентрация силиката натрия была постоянной 2,5 г/л.

Таблица 2 — Продолжительность (мин) обезжиривания поверхности образцов стали с изменением температуры

Температура раствора,	Однокомпонентные щелочные растворы на основе:	
	70 г/л Na_2CO_3	70 г/л NaOH
323	84	76
343	27	21
363	23	14

Лучшие результаты по обезжириванию образцов были получены при использовании растворов, содержащих 30-40 г/л едкого натрия, 20-30 г/л углекислого натрия, 5-10 г/л тринатрийфосфата и 2,5 г/л кремниевокислого натрия.

Значительное влияние на ускорение процесса очистки оказывает температура раствора. Для всех исследованных растворов характерно то, что с повышением температуры продолжительность обезжиривания сокращается с 84 до 14 мин (табл. 2).

В обезжиривающий раствор состава (г/л): NaOH — 25; Na_2CO_3 — 2,5; Na_2SiO_3 — 2,5; Na_3PO_4 — 2,5 вводили до 1,0 г/л ПАВ. Обезжиривали образцы малоуглеродистой стали 08 кп после холодной прокатки и штамповочной смазки, содержащей: эмульсол, стеарокс, минеральное масло. Критерием чистоты поверхности являлась смачиваемость ее водой и сохранение сплошной водной пленки в течение 1 мин по ГОСТ 9.402-80. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Выводы. Изучение обезжиривающего действия щелочных растворов позволило определить оптимальные концентрации не изучавшихся ранее добавок ПАВ, эффективно снижающих продолжительность очистки поверхности стали перед эмалированием. Предложены комплексные добавки, состоящие из анионных и неионогенных соединений, введение которых в щелочной раствор позволяет снизить его поверхностное натяжение, улучшить качество обработки поверхности стали перед техническим травлением.

В результате изучения ингибирующей, противодороживающей способности попутных продуктов коксохимического производства была расширена номенклатура добавок, положительно влияющих на качество эмалевого покрытия. Выполненные исследования позволили создать усовершенствованную технологию химической подготовки поверхности стали перед эмалированием.

Таблица 3 – Влияние добавок ПАВ анионного типа на продолжительность (мин) обезжиривания в щелочном растворе

Добавка ПАВ	Продолжительность обезжиривания	
	без перемешивания	при перемешивании
Без добавки	92	81
Соли алкилсерных кислот: Пенообразователь (натрий алкилсульфаты)	62 41	47 34
Триэтаноламинсульфаты синтетические первичные	57 33	41 31
Соли алкилполиоксиэтиленсульфатов: Неонол П1013-ЗНС (натрий акилполиоксиэтилленсульфаты)	50 35	34 29
Соли алкан- и алкиларомaтических сульфокислот: Сульфат (натрий алкансульфонаты)	48 31	33 20
Сульфонаты карбоновых кислот, их эфиров и амидов: ДНС – паста (динатрий моноалкилсукцинатосульфонат на основе первичных жирных спиртов)	47 30	31 10
ДНС–В (динатрий моноалкилсукцинатосульфонат на основе высших жирных спиртов вторичных и из неомыляемых в соотношении 1:1	43 24	31 17
Смачиватель СВ-1017 (натрий дигексилсукцинатосульфоната);	38 17	24 11
Продукт ДГН-94 (смесь натрий дигептил-сукцинатосульфоната и натрий динонил-сукцинатосульфоната)	34 17	27 12
Алкиларомaтические сульфокислоты и их соли: Сульфонол (натрий алкилбензолсульфонаты на основе керосина)	41 20	29 13
Сульфонол НП-1 (натрий алкилбензолсульфонат на основе тетрамеров пропилена)	47 29	37 21
Сульфонол НП-2 (натрий алкилбензолсульфонат на основе тетрамеров пропилена)	48 22	29 15
Сульфонол НП-3 (натрий алкилбензолсульфонат на основе олефинов термического крекинга парафинов)	48 22	29 15
Раствор рафинированного алкиларилсульфоната ДС-РАС (натриевые соли алкиларомaтических сульфокислот на основе керосина фракции 160…310 или каталитического газойля фракции 200…300)	40 22	26 12

Продолжение табл. 3

Добавка ПАВ	Продолжительность обезжиривания	
	без перемешивания	при перемешивании
Эстанол (триэтаноламиновая соль алкилбензолсульфоната, трио (2-гидрооксиэтил) аммоний алкилбензосульфонат	54 36	33 18
Производные алкилфосфорных и алканфосфорных кислот: Оксифос КД-6 бис (алкилполиоксиэтилен) фосфат	52 40	30 19
Оксифос А калий бис (алкилполиоксиэтилен) фосфата	51 38	22 17
Алканфоффаты: Эстафат К-3 (алкилалканфосфонат)	35 16	25 14
Фторсодержащие анионные ПАВ:		
Эмульгатор ЭС-910 (смесь аммонийных солей перфторнонановой, перфтор- –2– фурангексановой и перфтор- –2– пиранвалериановой кислот)	33 17	22 10

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология эмали и эмалирования металлов / В.В. Варгин, Е.А. Антонова, Л.Л. Гуторова и др. — М.: Стройиздат, 1965. — 316 с.
2. Холодилин Н.Н. Эмалирование стальных и чугунных изделий. — М.: Госстройиздат, 1962. — 352 с.
3. Петцольд А.С. Эмаль. — М.: Металлургиздат, 1958. — 512 с.
4. Еськов А.С. Энергетическая гипотеза физико-химического взаимодействия материалов. — В кн.: Вопросы технологии и теории эмалевых и жаростойких покрытий. — Харьков: Харьковск. политехн. ин-т, 1977. — 43 с.
5. Варгин В.В., Гуторова Л.Л. Безгрунтовое эмалирование стали. — В кн.: Научно-техн. совещ. по эмали и эмалированию металлов. — Л.: ЛГИ, 1968. — С. 19.
6. Решение Всесоюзного совещания по расширению производства химической аппаратуры с эмалевыми, ситалловыми керамическими и другими температуроустойчивыми покрытиями на основе совершенствования технологии и применения новых материалов. — М.: ЩНТИхимнефтемаш, 1971. — 224 с.
7. Бакалин Ю.И. Некоторые вопросы теории определения активности поверхности под эмалирование. — В кн.: Тез. докл. Всесоюзн. семинара "Новые разработки в области силикатного эмалирования и перспективы их внедрения на предприятиях Минлегпищемаша". — Кишинев, 1975. — С. 39.
8. Решение научно-технической конференции "Перспективные направления в развитии науки и технологии производства цемента, огнеупоров, стекла и эмалей". — Днепропетровск: Укр. республ. Правление ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975. — 32 с.
9. Перминов А.А. Современные тенденции развития технологии эмалирования. — В кн.: Тез. Всесоюзн. научно-техн. совещ. "Защита металлов антикоррозионными эмалевыми покрытиями". — Днепропетровск, 1980. — С. 3-4.
10. Смирнов Н.С., Простаков М.Е. Очистка поверхности стали. — М.: Металлургия, 1965. — 216 с.
11. Грилихес С.Я. Подготовка поверхностей деталей перед гальваническим покрытием. — М.: Машгиз, 1961. — 87 с.
12. Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхностей металлов. — М.: Машгиз, 1961. — 232 с.
13. Богоявленская Н.В. Современные способы и перспективы травления и обезжиривания труб. — В кн.: Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов. — М.: Металлургия, 1967. — С. 11-22.
14. Кипарисова А.Г., Беркова Р.Е. Обезжиривание труб из высоколегированных сталей и сплавов в щелочных растворах с поверхностно-активными добавками. — В кн.: Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов. — М.: Металлургия, 1967. — С. 275-278.
15. Кипарисова А.Г., Беркова Р.Е. Выбор оптимальных концентраций щелочных компонентов в обезжиривающих растворах. — В кн.: Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов. — М.: Металлургия, 1967. — С. 278-281.
16. Спринг С. Очистка поверхности металлов. — М.: Мир, 1966. — 350 с.

17. Шварц А., Перри Дж., Берг Дж. Поверхностно-активные и моющие средства. — М.: ИЛ, 1960. — 285 с.
18. Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства. — М.: Госхимиздат, 1960. — 225 с.
19. Неволин Ф.В. Синтетические моющие вещества и их рецептура. — М.: Пищепромиздат, 1957. — 159 с.
20. Науменко П.В. Синтетические жирозаменители, поверхностно-активные вещества и моющие средства. — М.: ГОСИНТИ, 1960. — 133 с.
21. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. — М.: Гостехиздат, 1947. — 205 с.
22. Ребиндер П.А. Физикохимия флотационных процессов. — М.: Металлургиздат, 1933. — 95 с.
23. Шуралев М.В., Скорняков В.Б. Отделка проката. — М.: Металлургиздат, 1962. — 202 с.
24. Киреев В.И. Курс физической химии. — М.: Госхимиздат, 1955. — 573 с.
25. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1965. — 378 с.
26. Каблуков И.А., Талон Е.Н., Гриндель М.А. Физическая и коллоидная химия. — М.: Сельхозгиз, 1946. — 279 с.
27. Касаточкин В.И., Пасынский А.Г. Физическая и коллоидная химия. — М.: Медгиз, 1960. — 193 с.
28. Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. — М.: Сельхозгиз, 1957. — 177 с.
29. Николаев Л.А., Тулупов В.А. Физическая химия. — М.: Высшая шк., 1964. — 238 с.
30. Ваковский А.В. Введение в физическую химию. — М.: ГОНТИ, 1938. — 218 с.

В. І. БОЛЬШАКОВ, Ю. Л. САВІН, А. П. ПРИХОДЬКО, Л. С. САВІН, Т. Н. ДУБОВ, Є. Б. ЗАЛОГІНА, Е. Ю. САВІН

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПРОЦЕСИ ПРИ ХІМІЧНІЙ ПІДГОТОВЦІ ПОВЕРХНІ СТАЛІ ПЕРЕД СКЛОЕМАЛЮВАННЯМ

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

В статті розглянуто фізико-хімічний вплив ПАР на процеси знежирювання і травлення сталевого субстрату перед нанесенням захисних склопокриттів. Визначено оптимальні концентрації не досліджуваних раніше добавок ПАР, що ефективно знижують тривалість очищення поверхні сталі перед емалюванням. Запропоновано комплексні добавки, що складаються з аніонних і неіоногенних з'єднань, додавання яких до лужного розчину дозволяє знизити його поверхневий натяг, покращити якість обробки поверхні сталі перед технічним травленням.
В результаті вивчення інгібуючої, протидорожуючої здатності попутних продуктів коксохімічного виробництва розширено номенклатуру добавок, що позитивно впливають на якість емалевого покриття. Виконані дослідження дозволили створити удосконалену технологію хімічної підготовки поверхні сталі перед емалюванням.
процес, підготовка, сталь, захисне склоемалювання

V. I. BOLSHAKOV, YU. L. SAVIN, A. P. PRIKHODKO, L. S. SAVIN, T. N. DUBOV, E. B. ZALOGINA, E. YU. SAVIN

RESEARCH OF INFLUENCE OF SUPERFICIAL AND ACTIVE MATTERS ON PROCESSES WHILE CHEMICAL PREPARATION OF THE STEEL SURFACE BEFORE GLASS ENAMELLING

Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture

In the article physical and chemical influence of superficial-active matters on the processes of depriving of fat and etching of steel substrate before rutting protective glass covering is considered. The optimum concentrations of the additives not studied before are determined of superficial-active matters, effectively reducing duration of stell surface cleaning became before enamelling. Complex additives, consisting of anionic and non-ionogenic compositions introduction of which to alkaline solution allows to reduce its surface-tension, to improve quality of stell surface treatment before technical etching have been offered.
As a result of study of inhibiting capability of passing products of coke by-product the nomenclature of additives, positively influencing on the enamel coverage quality was extended. The realized researches allowed to create the improved technology of chemical preparation of stell surface before enamelling.
process, preparation, steel, protective glass enamelling

Большаков Володимир Іванович — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: високоміцні сталі в якості арматури для відновлення будівель.
Савін Юрій Львович — кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: синтез скловидних покриттів для захисту стальних деталей від корозії.
Приходько Анатолій Петрович — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: застосування техногенних відходів промисловості в виробництві будівельних матеріалів.
Савін Лев Сергійович — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: синтез інноваційних будівельних матеріалів з використанням техногенних відходів.
Дубов Тарас Миколайович — асистент кафедри автоматики та електротехніки Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: електромагнітна обробка води для виготовлення бетону.
Залогіна Олена Борисівна — студентка Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: модифікація будівельних розчинів техногенними відходами.
Савін Євген Юрійович — студент Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: модифікація бетонів техногенними відходами.

Большаков Владимир Иванович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и обработки материалов Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные стали в качестве арматуры для восстановления зданий.
Савин Юрий Львович — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез стекловидных покрытий для защиты стальных деталей от коррозии.
Приходько Анатолий Петрович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: применение техногенных отходов промышленности в производстве строительных материалов.
Савин Лев Сергеевич — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и охраны окружающей среды Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез инновационных строительных материалов с использованием техногенных отходов.
Дубов Тарас Николаевич — ассистент кафедры автоматики и электротехники Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: электромагнитная обработка воды для производства бетона.
Залогина Елена Борисовна — студентка Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: модификация строительных растворов техногенными отходами.
Савин Евгений Юрьевич — студент Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: модификация бетона техногенными отходами.

Bolshakov Volodymyr Ivanovych — doctor of Engineering sciences professor the Head of the "Technologies of Materials and Material's Treatment" Chair of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-strength steel as the armature for building reconstruction.
Savin Yuriy L'vovych — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Technologies Building Materials Products and Constructions" Chair of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of glass coverings to protect steel details from corrosion.
Prihodko Anatoliy Petrovych — doctor of Engineering sciences, professor, the Head of the "Technologies Building Materials Products and Constructions" Chair of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using the industry technological wastes in production of building materials.
Savin Lev Sergiyovych — doctor of Engineering sciences, professor, the Head of the "Ecology and Environment Care" Chair of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis innovation building materials with using technological waste.
Dubov Taras Mykolayovych — assistant professor of the "Automatics and Electrical Engineering" Chair of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: water electromagnetic processing for producing concrete.
Zalogina Olena Borisyvna — a student of the Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: mortar modification by technological wastes.
Savin Yevgen Yuriyevych — a student of the Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: concrete modification by technological wastes.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 625. 855. 3

В. І. БРАТЧУН[a], Н. О. СТОЛЯРОВА[b], М. К. ПАКТЕР[a], В. Л. БЕСПАЛОВ[a], В. В. КОНОВАЛОВ[a], М. В. ДЕРКАЧ[a], І. Ф. РИБАЛКО[a]

[a]Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b]Автомобільно-дорожній інститут Донецького національного технічного університету

ЛИТІ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ РЕМОНТУ ПОКРИТТІВ НЕЖОРСТКИХ ДОРОЖНІХ ОДЯГІВ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ

Розроблені склади литих дьогтешлакових і асфальтополімерсіркобетонних сумішей для ямкового ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів. Литі дьогтешлакові суміші включають відсів подрібнення відвальних мартенівських шлаків — 100 м.ч., кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю $C_{50}^{10} = 10 - 20c$ (6-7 м.ч.); воду (19-21м.ч.), вапно негашене мелене (2-3 м.ч.) і характеризуються рухливістю ОК=15-20 с. Литий дьогтешлакобетон має межу міцності при стиску при 0^0 С, R_0=6,5 МПа, при 20^0 С, R_{20}=4,0 МПа, при 50^0 С, R_{50}=1,8 МПа; коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні —$К_{вд}$=0,82; коефіцієнт теплового старіння після 600 годин прогріву при температурі 60^0 С і ультрафіолетовому випромінюванню — $К_{ст}$=2,2.

Оптимізовано склад асфальтополімерсіркобетонної суміші, що містить механоактивований 0,5% СКМС-30 мінеральний порошок 12,6-20%, бітумополімерсіркове в'яжуче 6,7-10,5% (бітум нафтовий дорожній модифікований 2% бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 і 40% технічної сірки), що забезпечує: рухливість суміші при 170^0 С — ОК >30 мм; занурення штампу при 40^0 С — h < 4 мм; для асфальтополімерсіркобетону межу міцності на розтяг при вигині при 0^0 С — $R_{виг}$ > 5,6 МПа, коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні —$К_{вд}$ > 0,96, коефіцієнт морозостійкості після 100 циклів поперемінного заморожування — відтавання — F=0.72, коефіцієнт теплового старіння після 1200 годин — $К_{ст}$=1,27.

литі дьогтешлакові і асфальтополімерсіркобетонні суміші, дефекти покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг, ямковий ремонт

Актуальність теми. У зв'язку із зростанням інтенсивності і вантажонапруженості руху транспортних засобів важливе значення набувають своєчасність і якість робіт з поточного і капітального ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг [1, 2]. Це обумовлено тим, що більшість доріг у країнах СНД були розраховані на навантаження групи Б (60 кН на вісь). У той же час в Україні розрахункові автомобільні навантаження на вісь колеса автомобіля встановлені 115 кН і навіть 130 Кн [3]. Наслідком цього є підвищення вимог, що висуваються до дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються для ремонту, і технологій ремонтних робіт покриттів автомобільних доріг [4].

Витрати, що пов'язані з поточним ремонтом автомобільних доріг (ліквідація вибоїн, просадок, напливів й інших пластичних деформацій, обновлення шорсткості покриттів і заливка тріщин на покритті) складають 60% від вартості дорожнього будівництва [1]. Аналіз світового досвіду поточного ремонту покриттів автомобільних доріг свідчить про те, що для підвищення довговічності відремонтованих покриттів конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів використовують асфальтобетонні суміші, що модифіковані поверхнево - активними речовинами, бітумополімерні суміші, асфальтополімерсіркобетонні суміші, еластомірні суміші, композиції з використанням спінених бітумів, вологі органомінеральні і екзотермічні суміші тощо [1, 2, 5-11]. Найбільш ефективними дорожньо-будівельними матеріалами для ремонту нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг є

© В. І. Братчун, Н. О. Столярова, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, В. В. Коновалов, М. В. Деркач, І. Ф. Рибалко, 2010

вологі органомінеральні суміші та гарячі литі асфальтобетонні суміші, а також модифіковані їх аналоги. У той же час процес формування структури вологих органомінеральних сумішей, укладених у ремонтну карту, є тривалим, що позначається на експлуатаційних характеристиках відремонтованого покриття автомобільної дороги. Недоліками відомих гарячих литих асфальтобетонних сумішей є висока енергоємність (температура виробництва 210-240^0 С) та вузький температурний інтервал в'язкопружньо-пластичного стану (70-80^0 С).

Метою дослідження є розробка складів ресурсо- і енергоекономічних литих органо-мінеральних сумішей для ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг на основі встановлення закономірностей формування структури і заданих адгезійно-когезійних і деформаційно-міцнісних характеристик литих органомінеральних бетонів у системі "ремонтоване покриття — контактний шар — новий матеріал".

Об'єкти та методи досліджень. Об'єктами дослідження прийнято: відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку Макіївського металургійного комбінату: насипна щільність 1650-1700 кг/м^3; істинна густина 3200-3250 кг/м^3; марка за дробильністю в сталевому циліндрі 1200; морозостійкість більше 200 циклів; активність 1 МПа; модуль основності M_o=1,9; зерновий склад представлений частковими залишками на ситах з вічками, мм: 10-2%; 5-24%; 1,25-18%; 0,63-14%; 0,315-15%; 0,14-14%; менше 0,071-8%; активізатори в'яжучих властивостей відвального мартенівського шлаку: вапно негашене мелене (ДСТУ Б В. 2. 7-90-99) і портландцемент марки 400 (ДСТУ Б В.2.7-46-96); як кам'яновугільне в'яжуче прийнято кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю $C_{50}^{10} = 10c$ (ГОСТ 4641); вода замішування литих дьогтешлакових сумішей відповідала ГОСТ 23732; бітум нафтовий дорожній БНД 40/60 (ДСТУ Б.В.2.7-46-96); каучук синтетичний бутадієнметилстирольний СКМС-30 (ГОСТ 11138); сірка технічна молота (ГОСТ 127).

У роботі, окрім стандартних, використано ряд спеціальних методів досліджень: пластометрія (пластометр МДУ П. О. Ребіндера), резонансно-акустичний метод (установка ІГ-1р І.Г. Гранковського); електронна сканувальна мікроскопія (растровий електронний мікроскоп ICI-60 англійської фірми "ЮНІ - ЕКСПЕРТ"); термогравіметрія (дериватограф Q-1500 системи Paulyc - Paulyc); диференційно-сканувальна калориметрія (використано ДСК моделі 912 у складі термоаналітичного комплексу Du Pont 9900).

Результати теоретичних і експериментальних досліджень та їх інтерпретація

При проведенні ямкового ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг у зоні стику утворюється макросистема, у якій можна виділити три основні підсистеми (рис. 1): ремонтоване покриття (старий матеріал СМ), контактний шар (КШ) і новий матеріал (НМ).

Із умови цільності відремонтованого покриття нежорсткого дорожнього одягу повинні виконуватися насамперед наступні умови: напружено-здеформований стан системи повинен відповідати умові (1).

$$НДС_{(см)}\ (E, \eta, \varepsilon, \sigma_{виг}, \ldots) = НДС_{(кш)} = НДС_{(нм)}, \qquad (1)$$

де НДС — напружено-здеформований стан старого матеріалу (см), контактного шару (кш) і нового матеріалу (нм), відповідно; Е, η, ε, $\sigma_{виг}$ — модуль пружності (МПа), в'язкість (Па·с), відносна деформація і межа міцності на вигин (МПа), відповідно.

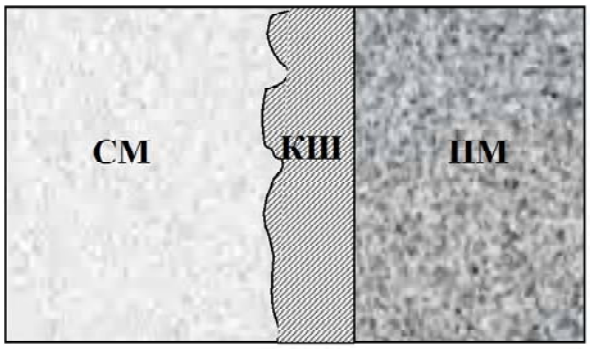


Рисунок 1 — Схема формування макроструктури в ремонтованій карті асфальтобетону (дьогтебетону): СМ — старий матеріал (шар ремонтованого асфальтобетонного покриття); КШ — контактний шар, представлений новим і старим матеріалами; НМ — новий матеріал (лита суміш).

Когезія контактного шару $\sigma_к$(кш) не повинна перевищувати значення адгезії ($\sigma_а$) в системі СМ-КШ-НМ більше чотирьох (2).

$$\sigma_к(кш) < 4\ \sigma_а\ (нм\ і\ см). \quad (2)$$

Для створення міцного з'єднання необхідна присутність в ремонтованій суміші, а також і на поверхнях старого і нового матеріалів, що склеюються, полярних або здатних поляризуватися груп і добре змочування органічним в'яжучим, що знаходиться у контактному шарі, з'єднуваних поверхонь ремонтованої карти.

Таким чином, довговічність відремонтованих способом ямкового ремонту нежорстких покриттів визначається факторами, що наведені в залежностях (3 і 4):

$$Д_c = f(R^c_{виг}, F, K_{вд}, \tau_{зсув}, T_{скл}, K_{стар}), \quad (3)$$

$$R^c_{виг} = f(R^c_{нм} \approx R^c_{кш} \approx R^c_{рп}), \quad (4)$$

де $Д_c$ — довговічність системи (років); F — морозостійкість (кількість циклів); $K_{вд}$ — коефіцієнт водостійкості при довготривалому водонасиченні; $\tau_{зсув}$ — межа міцності при зсуву (МПа); $T_{скл}$ — тріщиностійкість (0^0 С, МПа); $K_{стар}$ — коефіцієнт старіння; $R^c_{виг}, R^c_{нм}, R^c_{кш}, R^c_{рп}$ — межа міцності при вигині системи, нового матеріалу, контактного шару і ремонтованого покриття відповідно з урахуванням зміни його в процесі експлуатації (МПа).

При виготовленні литих дьогтешлакових сумішей назначені наступні режими виробництва. В асфальтобетонну установку подавали відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку з температурою 80^0 С і вапно негашене мелене; суміш перемішували 15 с; вводили в змішувач кам'яновугільний дорожній дьоготь, підігрітий до температури 80^0 С і перемішували 45 с, далі додавали воду і перемішували 30с. При такому порядку ведення процесу забезпечується добре змочування поверхні мінеральних частинок кам'яновугільним в'яжучим, що містить у своєму складі ненасичені групи у сполуках гамма- і бета- фракцій дьогтю, що мають ароматичну природу з наступною сорбцією в'яжучих на олеофільних центрах частинок відвального мартенівського шлаку і формування міцних структурованих еластичних шарів, що склеюють частки мінерального кістяка литого дьогтешлакобетону. Вода ж сорбується на гідрофільних ділянках шлакових часток і забезпечує процеси гідратації гідравлічно активних мінералів шлаку [11].

Часточки меленого негашеного вапна осідають на частках шлаку, утворюючи численні центри на поверхні мінеральних зерен, підвищують їх енергетичний потенціал і активність взаємодії з кислими сполуками кам'яновугільного дорожнього дьогтю. При гідратації вапна або гідролізу аліту — мінералу портландцементу утворюється гідроксид кальцію, у процесі взаємодії якого з фенолвміщуючими сполуками кам'яновугільного в'яжучого утворюються феноляти і крезоляти кальцію на поверхні поділу фаз "органічне в'яжуче — поверхня шлакових часток". Це приводить до суттєвого зміцнення міжфазного контакту.

Водний розчин гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$ створює високе значення pH>12, що забезпечує диспергування поверхневих шарів шлаку у результаті розриву ковалентних зв'язків Si — O — Si і Al — O — Si, руйнує оболонку з $Al(OH)_3$ і $Si(OH)_4$. Внаслідок цього оголюються і стають доступними для води більш глибокі ділянки склоподібної фази шлакових часток. Це приводить до подальшого гідролізу і гідратації гідравлічно активних мінералів шлаку. Визначальну роль у процесах кристалізаційного структуроутворення відіграють катіони Ca^{2+}, які при взаємодії з кремне- і алюмозолями створюють такі кристалогідрати, як тоберморит ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}nH_2O$), ксонотліт ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}H_2O$), ріверсайдит ($5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}3H_2O$), гіроліт ($2CaO{\cdot}3SiO_2{\cdot}2{,}5H_2O$), гідрогранат ($3CaO{\cdot}\ Al_2O_3{\cdot}1{,}5SiO_2{\cdot}3H_2O$) і ін.

Виходячи із заданої рухливості (ОК=15-20 см), коефіцієнта розшарування суміші ($K_р$ не >15%), а також концентрації кам'яновугільного в'яжучого у суміші, при якому забезпечується максимальна міцність литого дьогтешлакобетону ($D_м$=6-8%), встановлено оптимальний вміст води замішування (рис. 2), який дорівнює В=19-21% від маси відсіву подрібнення відвального мартенівського шлаку.

При даному співвідношенні компонентів у литому дьогтешлакобетоні кількість конденсаційно-кристалізаційних контактів у віці 28 діб складе (5):

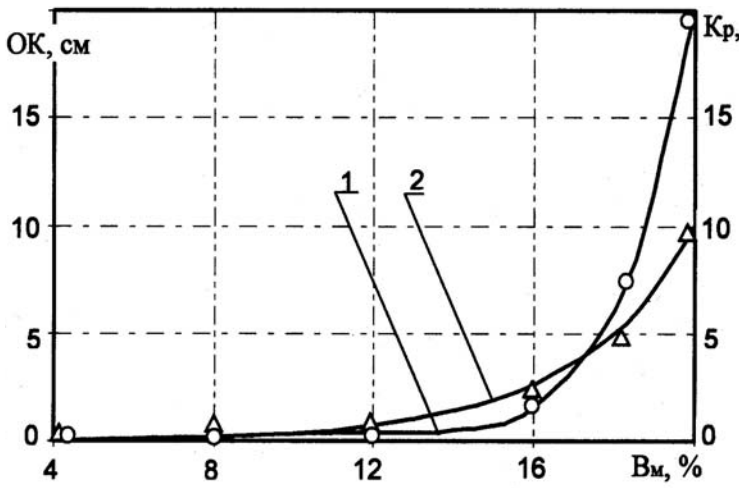


Рисунок 2 — Залежність осадки конуса ОК (1) і коефіцієнта розшарування $К_р$ (2) литої дьогтешлакової суміші складу в масових частках компонентів: відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку — 100; кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю C_{50}^{10}=10*с* — 7 від вмісту води по осі абсцис.

$$n_y = (C \cdot R_1 - R_2)/(C-1) \cdot R_C,$$

$$n_y = (5 \cdot 4 - 5{,}5)/(5-1) \cdot 8{,}0 = 0{,}45, \qquad (5)$$

де R_1, R_2 — межа міцності при швидкості деформування V_1 — 3 мм/хв. і V_2 — 15 мм/хв., відповідно; С — коефіцієнт, що дорівнює С= V_2 / V_1; R_c — гранична структурна міцність, що відповідає максимуму на залежності межі міцності литого дьогтешлакобетону від температури або швидкості деформування.

Таким чином, у литому дьогтешлакобетоні складу у масових частках компонентів: відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку — 100, кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю C_{50}^{10}=10*с*-7, вода — 20, вапно негашене мелене -3, утворюється комбінована мікроструктура, яка представлена сполученням взаємопроникаючих мікроструктур — коагуляційної (55%) і конденсаційно-кристалізаційної (45%). Така комбінована мікроструктура забезпечить необхідну зсувостійкість відремонтованого покриття в ділянці високих позитивних температур і деформативність в області негативних температур, а також рекомбінаційну здатність покриття.

Дані, що отримані реологічним та резонансо-акустичним методами, свідчать про збереження рухливості литою дьогтешлаковою сумішшю протягом п'яти годин (термін транспортування і укладання литої дьогтешлакової суміші у ремонтовану карту покриття нежорсткого дорожнього одягу).

Дані, що наведені на рис. 3, свідчать про те, що зростання міцності литого дьогтешлакобетону у часі не є сумою міцності конденсаційно-кристалізаційних і коагуляційних контактів.

Так, межа міцності при стиску у 28-добовому віці шлакового каменю складає 0,7 МПа, а дьогтебетону дискретної структури (індекс складу 2, рис. 3) R_{20} = 1,9 МПа. В той же час межа міцності при стиску при 20^0 С литого дьогтешлакобетону у віці 28 діб складає 3 МПа. Основними факторами, що визначають зміцнення структури бетону, яка характеризується коагуляційно-кристалізаційними контактами, є синтез кристалогідратів і формування на їх основі кристалізаційної сітки, формування хемосорбційних зв'язків на межі міцності розділу фаз "дьогтева емульсія — лужні сполуки шлаку", структурування плівкового дьогтю гідратними новоутвореннями, інтенсифікація основними сполуками кам'яновугільного в'яжучого синтезу гелевих новоутворень гідратованого шлаку.

Дані, що наведені на рис. 4, свідчать про те, що у 28-добовому віці зерна шлаку покриваються натічними масами гелеподібного матеріалу, концентрація якого на поверхні шлакових часток зростає до двох років твердження.

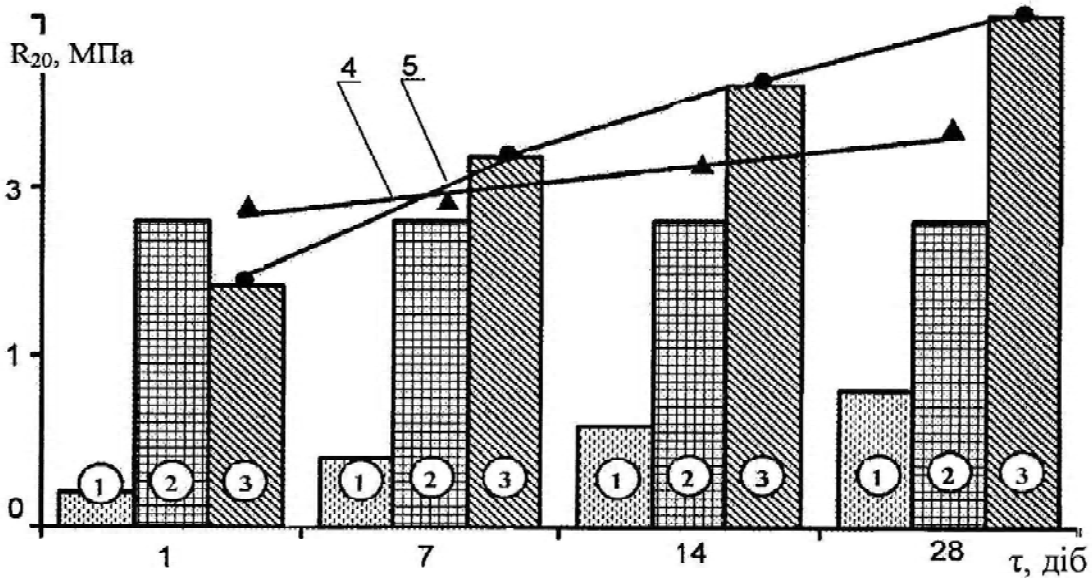


Рисунок 3 — Діаграма межі міцності при стиску при 20^0 С литого дьогтешлакобетону R_{20} від часу структуроутворення τ: склади бетонів в масових частках компонентів: 1 — відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку —100; вода — 20; 2 — відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку — 100; кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю C_{50}^{10}=10*c*-7; 3 — відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку — 100, вода — 20, кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю C_{50}^{10}=10*c*-7; 4 — крива, що характеризує зміну межі міцності при стиску литого дьогтешлакобетону у часі з урахуванням адитивності міцності коагуляційних і конденсаційних контактів; 5 — крива, що характеризує зміну межі міцності при стиску литого дьогтешлакобетону у часі структуроутворення.

Методом ДТА встановлені широкі екзотермічні ефекти у дьогтешлакобетонах з екстремумом 400^0 С, що характеризують процеси кристалізації при нагріві гелевих новоутворень Al — Si — Ca складу, а також ендоефект декарбонізації з екстремумом 800-820^0 С.

Із зростанням ступеня гідратації криві ендоефекту зміщуються в зону більш високих температур, що свідчить про підвищення щільності гелю, а також удосконалення кристалічних структур карбонатів. Для литого дьогтешлакобетону характерна мала залежність межі міцності і модуля пружності від температури (табл. 1).

Коефіцієнт теплового старіння після 600 годин прогріву при температурі 60^0 С і ультрафіолетовому випромінюванні $К_{ст}$ = 2,2; коефіцієнт морозостійкості після 50 циклів поперемінного заморожування — відтавання F= 0,52.

Для оптимізації складу бінарної системи "бітумополімерсіркове в'яжуче (бітум $П_{25}$ = 59 град., модифікований 2% бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 і 40% технічної сірки) в межах 6,5-10,5% — механоактивований мінеральний порошок (МП) (масова концентрація СКМС-30 на поверхні МП 0,5%) в межах 10-20% використано двофакторний композиційний несиметричний план на трьох цілочисельних рівнях (-1; 0; +1) з коефіцієнтом кореляції між факторами $r_{i,j} < 0.1$, i,j =1,2 и i ≠ j.

За параметри оптимізації складу матриці асфальтополімерсіркобетону прийняті: межа міцності при вигині при 0^0 С , $У_1$ ($R_{виг}$, не менше 5,6 МПа); коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні, $У_2$ (Квд, не менше 0,96); рухливість суміші при 170^0 С ($У_3$, не менше 30 мм); глибина занурення штампу при 40°С, $У_4$ (h, не більше 4 мм).

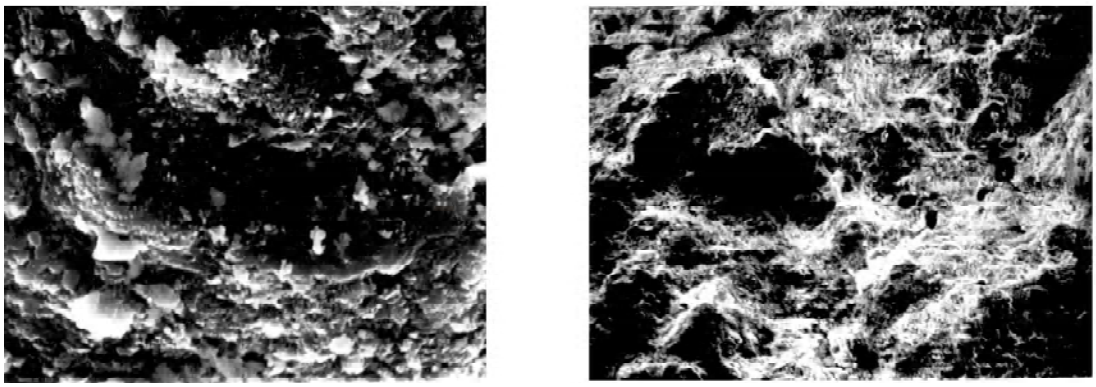
Регресійний аналіз виконано з використанням програми "Actat 2,0". Отримані рівняння регресії у вигляді неповних і повних поліномів 2-го ступеня (6, 7, 8):

$$У_1 = 4{,}96 + 1{,}68 \cdot X_1 + 1{,}36 \cdot X_2 + 1{,}28 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1{,}24 \cdot X_1^2, \quad (6)$$

(м.к.к. = 0,981, Cv=10,6%)

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості бетонів

№ з/п	Склад бетону в масових частках компонентів	Середня щільність, ρ_0, кг/м^3	Межа міцності при стиску, R, МПа, при			Набухання, Н, %	Водонасичення, W, %	Коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні, $K_{вд}$
			0°С	20°С	50°С			
1	Відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку – 100; вода – 20; кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю $C_{50}^{10} = 10c$ – 7; вапно негашене мелене – 3	2315	6,5	4,0	1,8	0,15	16,0	0,82
2	Дьогтебетон дрібнозернистий, тип В на гранітних мінеральних матеріалах і вапняковому мінеральному порошку, КД – $C_{50}^{10} = 75c$ – 7,5	2400	10,4	3,9	0,9	0,26	3,6	0,74
3	Гарячий асфальтобетон, тип Б на гранітних мінеральних матеріалах і вапняковому мінеральному порошку, Б – $П_{25}$=59 град. – 6,0	2338	6,8	3,1	1,2	0,6	2,9	0,78



а б

Рисунок 4 —Електронномікроскопічні фотографії (х3000) литого дьогтешлакобетону (відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку — 100, вода — 20, кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю C_{50}^{10}=10*с*-7, вапно негашене мелене -3 у віці: а) 28 — діб гідратації; б) 2 — роки гідратації.

$$У_3 = 32 + 15{,}5 \cdot X_1 + 7{,}3 \cdot X_2 - 2{,}39 \cdot X_1^2, \quad (7)$$

(м.к.к. = 0,975, Cv=14,4%)

$$У_4 = 3{,}43 + 0.33 \cdot X_1 + 0{,}52 \cdot X_2 + 0{,}39 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0{,}22 \cdot X_1^2 + 0{,}32 \cdot X_2^2. \quad (8)$$

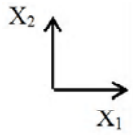
(м.к.к. = 0,985, Cv = 4,7%)

Характерно, що при всіх значеннях факторів варіювання коефіцієнт водостійкості при довготривалому водонасиченні ($У_2$) забезпечується.

Виходячи із обмежень за показником пластичності литого асфальтополімерсіркобетону (глибина занурення штампу) і за показником рухливості при 170^0 С (осадка конуса), а також враховуючи економічність литого асфальтополімерсіркобетону, встановлено, що оптимальний вміст у суміші активованого мінерального порошку повинен бути 17-18%, а модифікованого органічного в'яжучого 8-9,5% (рівняння 6, 7, 8, рис 4.).

Як свідчать дані термограми, наведеної на рис. 5, до температур 38,11^0 С спостерігаються температурні переходи, які можна інтерпретувати як розморожування молекулярної рухливості окремих структурних елементів бітуму з температурою склування -32,13^0 С, 0,66^0 С, 38,11^0 С. В подальшому в діапазоні температур 106,03-108,62^0 С виникає розчинення технічної сірки, яка структурує бітумополімерне в'яжуче.

Формули переходу від кодованих значень факторів до натурних



$$X_1 = \frac{x_1 - 15}{5}; \; x_1 = 15 + 5 \cdot X_1, \quad (9)$$

$$X_2 = \frac{x_1 - 8{,}5}{2}; \; x_2 = 8{,}5 + 2 \cdot X_2. \quad (10)$$

Літі асфальтополімерсіркобетони характеризуються більш високими значеннями щільності і коефіцієнтом тривалої водостійкості, меншою температурною чутливістю механічних властивостей у порівнянні з традиційними асфальтобетонами.

Дані, що наведені в табл. 2, свідчать про те, що літі асфальтополімерсіркобетони більш зсувостійкі, ніж традиційні гарячі асфальтобетони.

Вони більш атмосферостійкі. Так, коефіцієнт старіння (тепловий прогрів виконано при температурі 75^0 С і ультрафіолетовому опромінюванні в кліматичній камері ШП-1) після 1200 годин прогріву дорівнює $К_{ст}$ = 1,27, а для гарячого асфальтобетону $К_{ст}$ = 1,44.

Коефіцієнт водостійкості при водонасиченні протягом 90 діб для литого асфальтополімерсіркобетону складає 0,82 проти 0,57 для гарячого асфальтобетону. Коефіцієнт морозостійкості після 100 циклів поперемінного заморожування -відтавання складає 0,72, а для традиційного асфальтобетону 0,4.

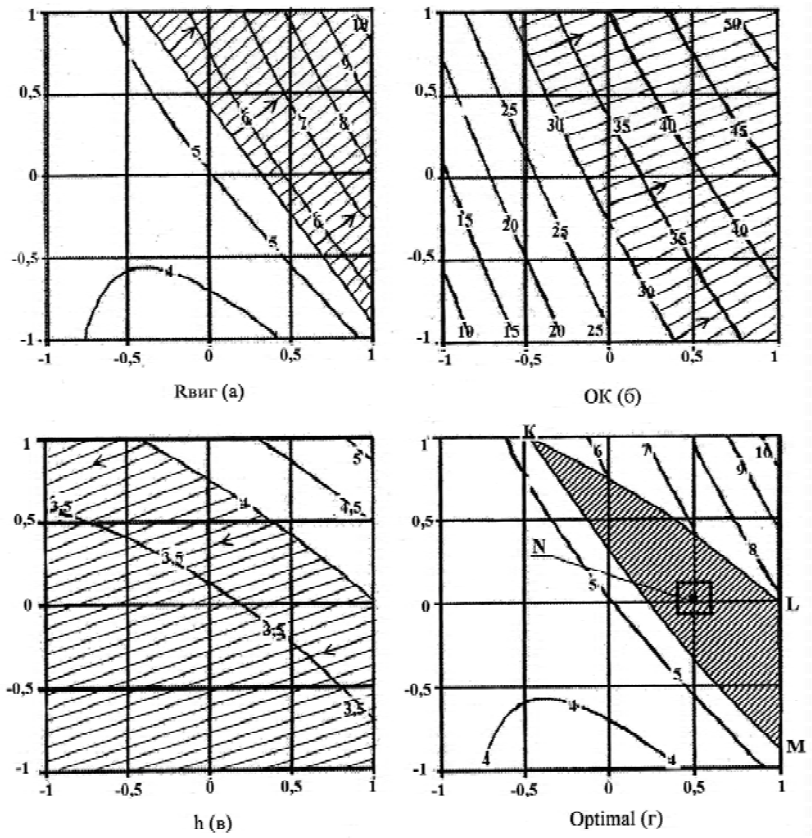


Рисунок 5 — Залежність: межі міцності при вигині $R_{виг}$ (МПа), (а) при 0^0 С ($У_1$); рухливості асфальтополімерсіркобетонної суміші ОК (мм) при 170^0 С (б) ($У_3$); глибини занурення штампу при 40^0 С h (мм), (в) ($У_4$) і області оптимальних складів Optimal (г) асфальтополімерсіркобетонних в'яжучих речовин від співвідношення у системі механоактивованого бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 вапнякового мінерального порошку і бітумополімерсіркового в'яжучого.

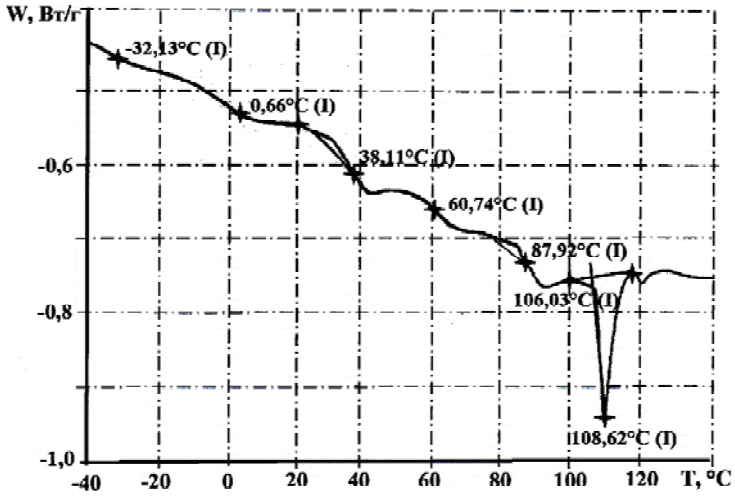


Рисунок 6 — Залежність теплового потоку W від температури T в бітумополімерсірковій в'яжучій речовині складу у масових частках компонентів: бітум нафтовий дорожній $П_{25}$= 59 град. — 100; бутадієнметилстирольний каучук СКМС-30 - 2; технічна сірка — 30; вапняковий мінеральний порошок, активований 2% СКМС-30 — 60.

Для ТОВ ДАК "Автомобільні дороги України" дочірнього підприємства "Донецький облавтодор" розроблені рекомендації з виробництва і використання литих бетонних сумішей для ямкового ремонту нежорстких дорожніх одягів в несприятливих погодних умовах. На асфальтобетонному

Таблиця 2 — Значення показників, що характеризують зсувостійкість дрібнозернистих бетонів (тип Б) за методом Маршала (температура випробування 60^0 С)

№ з/п	Вид асфальтов'яжучої речовини в суміші	Умовна пластичність, 1/10, мм	Стійкість, Р, Н	Умовна жорсткість, А, Н/мм
1	Нафтовий дорожній бітум $П_{25}$=59град. шкали пенетрометра, мінеральний порошок вапняковий неактивований	46	15256	3316
2	Нафтовий дорожній бітум $П_{25}$=59град. шкали пенетрометра, модифікований 2,0% СКМС-30 і 40% технічної сірки; вапняковий мінеральний порошок, активований 0,5% СКМС-30	38	23080	5980

заводі Горлівського ПС ДРБУ ВАТ "Облрембуд" виготовлено 15 тонн литих дьогтешлакових сумішей, які використані у поточному ямковому ремонті асфальтобетонного шляхопроводу Кузнецова-Зубарева у м. Горлівка Донецької області.

ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовані і запроектовані склади та розроблено технологію виробництва литих дьогтешлакових сумішей, що включають відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку (100 м.ч.), кам'яновугільні дорожні дьогті в'язкістю C_{50}^{10}=10-20*с* (6-7 м.ч.), воду (19-21 м.ч.), вапно негашене мелене (2-3 м.ч.), що характеризується рухливістю ОК = 15-20 см, які після укладання у ремонтовану карту покриттів нежорстких дорожніх одягів формують у часі комбіновану мікроструктуру, що представлена оптимальним сполученням коагуляційних (контакти між частками шлаку здійснюються через адсорбційно-сольватні структуровані прошарки органічного в'яжучого) і конденсаційно-кристалізаційних контактів прямого зрощування кристалів гідратованих мінералів тонкодисперсних часток відвального мартенівського шлаку; питома кількість конденсаційно-кристалізаційних контактів складає 0,43-0,45; коагуляційна структура забезпечує релаксацію внутрішніх напружень, що виникають при механічних навантаженнях і термічних впливах, а конденсаційно-кристалізаційна забезпечує міцність дорожнього покриття в ділянці високих температур (встановлено реологічним, резонансно-акустичним, електронномікроскопічним методами і методом ДТА).

2. З використанням методу планування експерименту оптимізовано склад асфальтополімерсіркової в'яжучої речовини литої асфальтополімерсіркобетонної суміші оптимального складу (масова концентрація механоактивованого 0,5% СКМС-30 у вуглеводневих розчинниках вапнякового мінерального порошку 12,6-20,0%, бітумополімерсіркового в'яжучого 6,7-10,5%), що забезпечує: рухливість суміші при 170^0 С — ОК>30 мм; занурення штампу при 40^0 С — h<4 мм; для асфальтополімерсіркобетону межу міцності на розтяг при вигині при 0^0 С — $R_{виг}$>5,6 МПа; коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні — $К_{вд}$> 0,96. Методом диференційно-сканувальної калориметрії встановлено, що технічна сірка при температурах 115-118^0 С переходить у бірадикали і диполі, що забезпечує структурування бітумополімерного в'яжучого у асфальтополімерсіркобетоні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Калиниченко Н.М. Текущий ремонт усовершенствованных дорожных покрытий при неблагоприятных погодных условиях / Н.М. Калиниченко, Л.Я. Несвитская. М.: ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1985. — Вып. 5. — 28с.
2. Технічні правила ремонту та утримання автомобільних доріг загального користування України. П-Г. 1-218-113-97 / Українська державна корпорація по будівництву, ремонту та утриманню автомобільних доріг. — Київ: Укравтодор, 1997. — 184с.
3. Мозговой В.В. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд / В.В.Мозговой, А.Е.Мерзликин, Л.А. Мозговая и др. // Дорожная техника, 2007. — Каталог — справочник, технология строительства, реконструкции, ремонта и содержания автомобильных дорог. — С. 126-139.
4. ВБН В.2.3-218-186-2004 Дорожній одяг нежорсткого типу. — Київ: Державна служба автомобільних доріг України. "Укравтодор", 2004. — 176с.
5. Линцер А.В. Холодные технологии ремонта // Автомобильные дороги. / А.В. Линцер. — 2006. — №4. — С. 47-50.

6. Рекомендации по применению органоминеральных смесей для устройства конструктивных слоев дорожных одежд // Минавтодор РСФСР, Гипродорнии. - М.: 1986. - 44 с.
7. Баринов Е.Н. Применение вспененных битумов в дорожном строительстве. / Е.Н. Баринов // ЦБНТИ Минавтодора РСФСР. — М., 1986. — 34 с.
8. Зарубежный опыт устройства дорожных покрытий из литого асфальтобетона. Обзорная информация. Центральный институт нормативных исследований и научно-технической информации "Оргтранстрой" Министерства транспортного строительства, 1976. — 29 с.
9. ВСН 60-97. Инструкция по устройству и ремонту дорожных покрытий с применением литого асфальтобетона. — 1997-07-22 00;00;00.
10. Братчун В.И. Литые асфальтобетоны повышенной долговечности. / В.И. Братчун, Н.А Столярова, В.Л.Беспалов, И.Ф. Рыбалко // Вісті автомобільно-дорожнього інституту. МОНУ. Автомобільно-дорожній інститут ДонНТУ. — 2007. — № 1(4). — С. 143-146.
11. Братчун В.И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности./ В.И. Братчун, В.А. Золотарев. — Макеевка: МОН Украины, ДонГАСА, 1998. — 226 с.

В. И. БРАТЧУН[a], Н. А. СТОЛЯРОВА[b], В. Л. БЕСПАЛОВ[a], М. К. ПАКТЕР[a], В. В. КОНОВАЛОВ[a], М. В. ДЕРКАЧ[a], И. Ф. РЫБАЛКО[a]

ЛИТЫЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ РЕМОНТА ПОКРЫТИЙ НЕЖЕСТКИХ ДОРОЖНЫХ ОДЕЖД АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

[a]Донбасская национальная академия строительства и архитектура, [b]Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета

Разработаны составы литых дегтешлаковых и асфальтополимерсеробетонных смесей для ямочного ремонта покрытий нежестких дорожных одежд. Литые дегтешлаковые смеси включают отсев измельчения отвальных мартеновских шлаков — 100 г.ч., каменноугольный дорожный деготь вязкостью $C_{50}^{10} = 10 - 20c$ (6-7 г.ч.); вода (19-21 г.ч.), известь негашеная молотая (2-3 г.ч.), характеризуются подвижностью ОК=15-20с. Литой дегтешлакобетон имеет границу прочности при сжатия при 0^0 С, R_0=6,5 МПа, при 20^0 С, R_{20}=4,0 МПа, при 50^0 С, R_{50}=1,8 МПа; коэффициент водостойкости при продолжительном водонасыщении — $К_{вд}$=0,82; коэффициент теплового старения после 600 часов прогрева при температуре 60^0 С и ультрафиолетовом излучении — $К_{ст}$=2,2.
Оптимизирован состав асфальтополимерсеробетонной смеси, содержащей механоактивованый 0,5% СКМС-30 минеральный порошок 12,6-20%, битумополимерсерное вяжущее 6,7-10,5% (битум нефтяной дорожный модифицированный 2% бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 и 40% технической серой), которая обеспечивает: подвижность смеси при 170^0 С — ОК > 30 мм; погружение штампа при 40^0 С — h< 4 мм; для асфальтополимерсеробетона граница прочности на растяжение при изгибе при 0^0 С — $R_{изг}$ >5,6 МПа, коэффициент водостойкости при продолжительной водостойкости — $К_{вд}$ > 0,96, коэффициент морозостойкости после 100 циклов попеременного замораживания — оттаивания — F=0.72, коэффициент теплового старения после 1200 часов — $К_{ст}$=1,27.
литые дегтешлаковые и асфальтополимерсеробетонные смеси, дефекты покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог, ямочный ремонт

V. I. BRATCHUN[a], N. O. STOLAROVA[b], V. L. BESPALOV[a], M. K. PAKTER[a], V. V. KONOVALOV[a], M. V. DERKACH[a], I. F. RIBALKO[a]

COMPOSITIONS OF THE ORGANIC MINERAL MIXTURES FOR REPAIR OF COVERAGES OF NON-RIGID ROAD CLOTHES OF HIGHWAYS

[a]Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, [b]Automobile Institute of Donetsk National Technical University

The compositions of the cast tar slag and asphalt polymer sulphur concrete mixtures for the repairing work of non-rigid road coverings have been developed. The cast tar slag mixtures include crushing sifting of martin slag wastes — 100 m.p.; coal road tar by viscosity $C_{50}^{10} = 10 - 20c$ (6-7 m.p.); water (19-21 m.p.), unslaking thrashed lime (2-3 m.p.) characterizing by the mobility of OK =15-20 cm, and cast tar slag concretes having strength limit at the compression at 0^0 C, R_0= 6,5 MPa, at 20^0 C, R_{20}= 4,0 MPa, at 50^0 C, R_{50}= 1,8 MPa; coefficient of water firmness at the protracted water inundating of K_{wf}= 0,82; age thermal coefficient after a 600 hours of warming up at the temperature of 60^0 C and ultraviolet irradiation — $К_{at}$=2,2.
Compositions of asphalt polymer sulphur concrete mixtures including the a mechanic activation of 0,5%

SRMS-30 mineral powder 12,6-20% and bitumen polymer sulphur astringent 6,7-10,5% (the road oil bitumen is modified by 2% butadiene methyl stirol rubber of SRMS-30 and 40% technical sulphur) have been optimized: mobility of mix at 170^0 C — OK >30 mm; stamp immersion at 40^0 C h<4 mm; for asphalt polymer sulphur concrete: limit strength on a bend at tension of 0^0 C R_{bend} >5,6 MPa; coefficient of water firmness while the lasting water satufation — K_{wf}>0,96, coefficient of frost-resistance after 100 variable cycles frost — melt — F=0,72, coefficient of age thermal after 1200 hours K_{at}=1,27 are provided.
cast tar slag and asphalt polymer sulphur mixtures, defects of coverings of non-rigid road clothes of highways, repairing work

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 и 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'яжучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Столярова Наталія Олександрівна — кандидат технічних наук, старший викладач 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.

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'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу автомобільних доріг підвищеної довговічності.

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.

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.

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.

Рибалко Іван 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.

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, старший преподаватель кафедры строительства и эксплуатации автомобильных дорог Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: модифицированные литые асфальтобетонные смеси для устройства и ремонта нежестких 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.

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.

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.

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.

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.

Bratchun Valery Ivanovych — 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 tecknogenous raw material processing into the components of composition materials.

Stolyarova Natal'ya Oleksandrivna — the candidate of Engineering sciences, senior lectures 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.

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 astringent for producing of compositional, road materials using while building of structural layers of non-rigid road coverings of highways with the high lasting.

Pakter Mykola Konstantinovych — 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.

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.

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.

Rybalko Ivan Fedotovych — 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 technogenous raw materials in to the components of composition materials.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.92:517.9

В. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. П. ГАВРИЛЮК
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

НЕКОТОРЫЕ ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОМПЬЮТЕРНОГО СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Рассмотрены некоторые особенности методологии обратных задач математического моделирования. Выделены типы обратных задач, которые могут формулироваться в компьютерном строительном материаловедении. Отмечается, что эта методология может расширить возможности и интенсифицировать развитие компьютерного материаловедения. С этих позиций проанализированы результаты компромиссной оптимизации технологии газосиликата с помощью итерационного случайного сканирования многофакторных полей свойств. На каждой итерации многократно решаются прямые задачи расчета по моделям значений критериев качества; на базе этих оценок решается обратная задача. Решения неустойчивы — малым изменениям критериев оптимальности в области компромисса соответствуют большие диапазоны изменения некоторых из девяти рецептурно-технологических факторов. На последней итерации инженерный результат получен с использованием регуляризации, основанной на гипотезе линейности локальных полей свойств в области компромисса.

обратная задача, газосиликат, физико-механические свойства, поиск компромисса, рецептурно-технологические факторы, регуляризация

Введение. Диалектическую связь двух философских категорий — "причины" и "следствия", в математике вообще и в математическом моделировании, в частности, отражают два класса задач — прямые и обратные [1-2].

В прямых задачах известны причины и необходимо определить следствие; например, рассчитать (методами математической физики) температурное поле, возникающее от известного источника тепла в конструкции заданной конфигурации из материала с известными теплофизическими свойствами.

В обратных задачах известно следствие и необходимо установить его причины; например, измерена температура в **N** точках конструкции, и необходимо определить теплофизические свойства материала и/или положение и параметры источника тепла. И методически, и математически обратные задачи значительно сложнее прямых; они, как правило, некорректны. В таких задачах нарушается хотя бы один из трех признаков корректности: условие существования, единственность решения и его устойчивость по отношению к малым вариациям данных.

Для того, чтобы решить некорректную задачу, в ее постановку необходимо ввести дополнительные условия, превращающие задачу в условно-корректную. Условия должны выбираться на основе априорных сведений или гипотез о свойствах решения, таким образом, чтобы его существование было обеспечено, в выделяемом этими условиями достаточно узком множестве допустимых решений.

Для того чтобы найти наиболее близкое к неизвестному "истинному" решению задачи устойчивое приближенное решение, используется регуляризация. Это принцип отбора допустимых решений на основе того или иного критерия отбора (например, метод наименьших квадратов рассматривают как простую форму регуляризации в задачах аппроксимации). Исследованием методов регуляризации занимаются математики, специалисты по обратным и некорректным задачам.

С развитием компьютерных технологий область приложений, в которых ставятся и решаются обратные и некорректные задачи, охватила практически все научные дисциплины. Наиболее обширны и плодотворны результаты, полученные, в частности, в дистанционном зондировании, астро- и геофизике, промышленной и медицинской томографии. В электронной научной библиотеке немало

© В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, В. П. Гаврилюк, 2010

публикаций близких к компьютерному строительному материаловедению: обратные задачи теплообмена и диффузии, оценки характеристик анизотропного материала, обработки результатов измерений, моделирования и оптимизации.

Цель данной работы — первичная типизация ряда обратных задач компьютерного строительного материаловедения и анализ ситуации, возникающей на последних этапах компромиссной оптимизации, реализуемой итерационным случайным сканированием многофакторных рецептурно-технологических (РТ) полей свойств материала.

Первичная типизация некоторых обратных задач компьютерного строительного материаловедения. В прямых задачах требуется рассчитать по математической модели F(**X**) результат **Y** воздействия k факторов **X**.

На входе известны значения всех (учитываемых данной конкретной моделью) компонентов вектора **X** (временные и пространственные координаты, энергетические потенциалы, ..., уровни **РТ**-факторов) в известных границах их существования и/или варьирования. Модель может иметь любой генезис и структуру, а ее погрешность при расчете **Y** внутри рассматриваемой k-мерной области должна удовлетворять исследователя. В строительном материаловедении в настоящее время используется относительно узкая гамма моделей [3-5]. Для описания процессов (тепломассоперенос, гидратация, коррозия...) — это, как правило, дифференциальные уравнения, обыкновенные или в частных производных, с известными коэффициентами и граничными (начальными) условиями. Однако основную массу моделей в строительном материаловедении представляют алгебраические модели. Это могут быть результаты решения дифференциальных уравнений, описания тех или иных гипотез и априорных построений или формы, выбранные из веера конкурирующих моделей по принципам минимума погрешности, простоты, традиций. Однако во всех случаях остается требование определенности коэффициентов и, строго говоря, полноты информации, необходимой для однозначного решения данной прямой задачи.

В табл. 1 фрагментарно приведены условия определенности (неопределенности) факторов **X**, математической модели F(**X**) и отклика **Y** (результата в виде числа, функции, поля...) для прямой и обратных задач.

Класс обратных задач условно разделен на три подкласса (с весьма размытыми границами). При этом следует подчеркнуть, что решение обратной задачи специальными математическими методами (аналитическими или численными) тем успешнее (быстрее, точнее, устойчивее...), чем обширнее информация о моделируемом объекте. Эта информация собирается, как правило (особенно в наукоемких работах), с использованием методологии математической теории эксперимента и включает

Таблица 1 — Неопределенность составляющих прямой и обратных задач

Задача	Уровни факторов **X**	Математическая модель F(**X**)	Отклик Y
Прямая	Известны (заданы в известных границах существования – варьирования)	Известны структура, коэффициенты, граничные условия, погрешности	***Неизвестен***, рассчитывается по модели
Обратная, подкласс *A* (идентификация, восстановление зависимостей)	Известны (включая границы существования – варьирования, погрешности)	***Неизвестны*** структура, коэффициенты, граничные условия, погрешности	Известны уровни и погрешности
Обратная, подкласс *B* (коэффициентная, граничная)	Известны (включая границы существования – варьирования, погрешности)	Известна структура, ***неизвестны*** коэффициенты, граничные условия, погрешности	Известны уровни и погрешности
Обратная, подкласс *C*	***Неизвестны***	Известны структура, коэффициенты, граничные условия, погрешности	Известны уровни и погрешности

результаты измерений отклика **Y** при разных векторах факторов **X**, оценки погрешностей, характеристики возможных одно- и многофакторных функций Y(**X**) в исследуемой области.

Если структура модели неизвестна (а, следовательно, неизвестны и ее параметры), то это обратная задача, решение которой достаточно полно разработано и широко используется в конкретных областях науки и техники — задача идентификации, или восстановление зависимости **Y** от **X**. Следует обратить внимание на две возникшие в последние годы ситуации. Первая — при восстановлении однофакторных зависимостей, когда специальные программы (в частности, *Curve Expert*) предлагают веер из нескольких десятков конкурирующих моделей, расположенных по убыванию детерминированности. При выборе одной из них приоритетны точность и простота формы (нередко влияют корпоративные традиции). Необходимо, однако, оценить характер изменения кривой вблизи экспериментальных границ **Y**, даже если модель не предназначена для прогнозирования. Вторая ситуация — при восстановлении k-факторных зависимостей, когда принципы выбора модели реализуются в "неэлегантной" полиномиальной форме, где коэффициенты равны частным производным неизвестной функции F(**X**) вблизи некоторой точки, а точность достигается за счет повышения степени полинома. Следует отметить, что за увеличение числа факторов k исследователь платит интенсивно возрастающим числом N взаимоотличающихся опытов (что нынче весьма болезненно воспринимается в строительном материаловедении). Для линейных моделей (к сожалению, в отраслевой науке, как правило, бесполезных) минимум N = k +1, а для наиболее распространенных квадратичных — минимум N = 0.5(k+1)(k+2)... [5, табл. III.25].

Во втором подклассе обратных задач (*B*, табл. 1) форма модели F(**X**) задается, исходя из фундаментальных законов естествознания, обобщения накопленных опытных фактов и гипотез о моделируемом объекте. Если модель записана в алгебраической форме, то задача подкласса B сводится к определению неизвестных коэффициентов. Здесь, вообще говоря, успех зависит в основном от интеллектуального и материального уровней экспериментатора.

Когда модели F(**X**) имеют форму дифференциального уравнения, то это, как правило, обратные задачи математической физики. Задача является "коэффициентной", если нужно определить неизвестные константы, характеризующие среду, в которой происходит процесс: плотность, модуль упругости, вязкость, теплопроводность... Задача относится к "граничным", если главным результатом ее решения являются граничные и начальные условия дифференциального уравнения. Это дает возможность локализировать трещины и другие дефекты при неразрушающем контроле, проводить промышленную томографию, визуализировать структуру...

В обратных задач подкласса C требуется определить **X**, соответствующие известным **Y** (табл. 1). С точки зрения линейной алгебры — это, в частности, означает нахождение нормального псевдорешения системы линейных алгебраических уравнений с прямоугольными, вырожденными или плохо обусловленными матрицами. Математические методы, в том числе, алгоритмы регуляризации, и компьютерное обеспечение решения задач *C*, в которых модель имеет форму дифференциального или интегрального уравнения, весьма сложны. Однако их разработка является бурно развивающимся научным направлением. В компьютерном строительном материаловедении к этому подклассу задач относятся, в частности, определение РТ-параметров, обеспечивающих требуемые уровни свойств материала (допустимых решений), поиск решений, оптимальных по одному или нескольким критериям качества материала (компромиссно оптимальных).

Компромиссная оптимизация технологии газосиликата итерационным случайным сканированием полей свойств как обратная задача. Необходимость использования методологии обратных, некорректных задач возникает очень часто. Достаточно акцентировать внимание на том, что определение по опытным данным коэффициентов ЭС-моделей — это обратные задачи подклассов *A* и *B*, но описанные другой терминологией.

Однако в компьютерном строительном материаловедении возникают и другие задачи, при решении которых и при интерпретации результатов могут быть полезны разнообразные элементы методологии обратных задач.

Такой подход потребовался при поиске компромиссных оптимальных РТ-решений для газосиликата, выполненном [6] с помощью итерационного случайного сканирования РТ-полей пяти свойств. Поля описаны нелинейными ЭС-моделями с 9 факторами (растекаемость растворной смеси, $X_1 = 27 \pm 4$, см; влажность песка при помоле с известью, $X_2 = 5 \pm 3\%$; удельная поверхность песка, $X_3 = 250 \pm 100$, м^2/кг; изотермическая выдержка в автоклаве, $X_4 = 8 \pm 4$, час; рабочее давление пара в автоклаве, $X_5 = 1.0 \pm 0.2$, МПа; расход алюминиевой пудры, $X_6 = 0.07 \pm 0.03\%$; активность смеси, $X_7 = 17 \pm 3\%$; температура воды затворения, $X_8 = 35 \pm 10^\circ$C; расход цемента, $X_9 = 10 \pm 10\%$).

При выполнении нормативов по плотности (γ, кг/м^3) марки D800 и по прочности на сжатие (R_c, МПа) класса B5 за три итерации удалось повысить прочность на изгиб до R_b=2.54-2.58 МПа и предельную деформативность до ε = 1.04-1.11 мм/м, а коэффициент теплопроводности снизить до λ =160-161 мВт/м/К. При этом пошаговое продвижение к индивидуальным оптимумам составило 69-75% диапазона допустимых значений (RAV — *Range of Admissible Values*) для газобетона D800 и B5. На каждой из трех итераций генерировалось по 10000 случайных РТ-ситуаций в нормализованных переменных $x_i \le |1|$ (i = 1, ..., 9) и рассчитывались по ЭС-моделям (прямая задача!) значения критериев качества газосиликата γ, R_c, R_b, ε и λ.

На первой итерации сканировались полные поля свойств и из 10000 вариантов сразу удалялись все комбинации РТ-факторов, которые не обеспечивали нормативов (численное решение обратной задачи!). Далее локальное поле активно сжималось (продолжение численного решения обратной задачи!) за счет пошагового компромиссного приближения его границ к индивидуальным оптимумам R_b, ε и λ. Когда в диапазоне компромисса остается лишь несколько точек, итерация прекращается. Уменьшенное на несколько порядков множество решений $\{x_1, ..., x_9\}$ является базовым для следующей итерации. Для "компенсации" промежутков между случайными точками эта область несколько расширяется (по каждому x_i). В расширенной гиперпризме вновь генерируется 10000 РТ-вариантов и проводится следующая итерация.

На рис. 1 показаны результаты третьей итерации, на которой к трем компромиссно оптимизируемым критериям качества газосиликата добавлены два минимизируемых критерия энергоемкости технологии — время изотермической выдержки в автоклаве τ (8±4 час, входит в ЭС-модели как x_4) и давление пара p (1±0.2 МПа, x_5 в моделях). Итерация финальная — остается лишь 1.7-5% от RAV для R_b, ε и λ, что не превышает погрешностей и измерения, и моделирования.

Однако для ответа на инженерный вопрос о значениях 9 факторов, обеспечивающих такие уровни критериев, нужно решить еще одну задачу. Ее следует признать некорректной, поскольку решение неустойчиво — "малым" изменениям R_b, ε и λ (левая часть столбчатой диаграммы на рис. 1) соответствуют "большие" колебания x_i (превышение не менее, чем вдвое, а для других нормативов D и B — на порядок). Однако, если пойти на некоторую погрешность и допустить гипотезу линейности полей в диапазонах компромисса, процедура регуляризации может быть сведена к вычислению средних x_i в диапазонах компромисса (рис. 1). Для них проводится контрольный расчет окончательных компромиссных значений R_b, ε и λ (приведены на рис. 1). Погрешность попадания в диапазоны компромисса не превышает 0.2% от RAV.

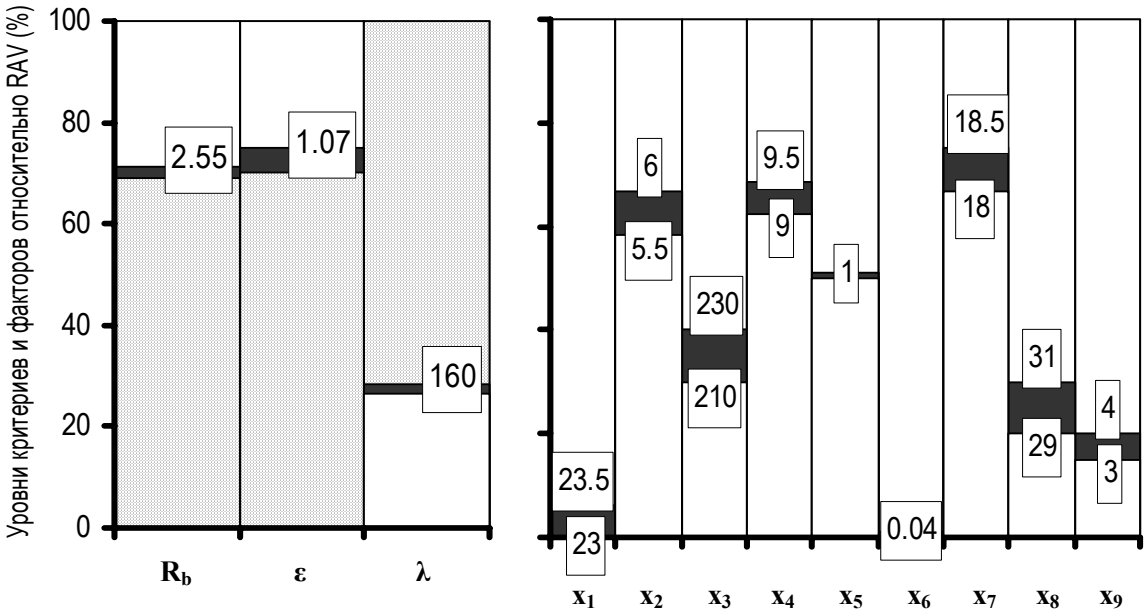


Рисунок 1 — Диапазоны компромисса для трех критериев качества и девяти РТ-факторов.

Заключение. Краткий анализ некоторых особенностей методологии обратных задач математического моделирования позволяет отметить, что эта методология может интенсифицировать развитие строительного компьютерного материаловедения. Проанализированы результаты компромиссной оптимизации технологии газосиликата методом итерационного случайного сканирования девятифакторных полей свойств. В этом численном методе последовательно на каждой итерации решаются прямые и обратные задачи. На последней итерации инженерный результат получен с использованием регуляризации, основанной на гипотезе линейности локальных полей свойств в диапазонах компромисса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ватульян А.О. Математические модели и обратные задачи // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — №11. — С. 143-148.
2. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Численные методы решения обратных задач математической физики. — М: ЛКИ, 2009. — 480 с.
3. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении. — Одесса, Астропринт, 2006. — 116 с.
4. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я. Иванов, И. Николов: — К.: Будивэльнык, 1989. — 240 с.
5. Вознесенский В. А., Ляшенко Т.В., Огарков Б.Л. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ. — К.: Вища школа, 1989. — 328 с.
6. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Гаврилюк В.П. Компромиссная оптимизация свойств газосиликата при дискретных равномерно распределенных уровнях девяти рецептурно-технологических факторов // Вісник ДонНАБА, 2009-1(75). — Макіївка, 2009. — С. 139-146.

В. А. ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. П. ГАВРИЛЮК

ДЕЯКІ ЗВОРОТНІ ЗАДАЧІ КОМП'ЮТЕРНОГО БУДІВЕЛЬНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Розглянуто деякі особливості методології зворотних задач математичного моделювання. Виділено типи зворотних задач, які можуть формулюватися в комп'ютерному будівельному матеріалознавстві. Відзначено, що подана методологія може розширити можливості та інтенсифікувати розвиток комп'ютерного матеріалознавства.

З цих позицій проаналізовано результати компромісної оптимізації технології газосилікату за допомогою ітераційного випадкового сканування багатофакторних полів властивостей.

На кожній ітерації багаторазово розв'язуються прямі задачі розрахунку за моделями значень критеріїв якості; на основі цих оцінок розв'язується зворотна задача. Розв'язки нестійкі — незначним змінам критеріїв оптимальності в області компромісу відповідають великі діапазони змін деяких з дев'яти рецептурно-технологічних факторів. На останній ітерації інженерний результат отримано з використанням регуляризації, що ґрунтується на гіпотезі лінійності локальних полів властивостей в області компромісу.

зворотна задача, газосилікат, фізико-механічні властивості, пошук компромісу, рецептурно-технологічні фактори, регуляризація

V. A. VOZNESENSKY, T. V. LYASHENKO, V. P. GAVRILIUK

SOME INVERSE PROBLEMS IN COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE

Odessa State Civil Engineering and Architecture Academy

Some rwculiarities of the methodology of inverse problems in mathematical modelling have been considered. The types of inverse problems that may be formulated in computational materials science have been distinguished. It is noted that these methods could enhance the capabilities of computational materials science and to intensify its progress. In this context analysed have been the results of compromise optimisation of autoclaved aerated concrete technology with the help of iterative random scanning of multi-factor property fields. At each of iterations the forward problems of calculating the values of quality criteria are many times solved; on the base of these estimates the inverse problem is solved. The solutions are unstable — to small variations of quality criteria in the region of compromise wide variation ranges of certain from nine composition-process factors correspond. At the final iteration the engineering result has been obtained with the use of regularisation based on the hypothesis of linearity of the local property fields in the compromise region.

inverse problem, autoclaved aerated concrete, physical-mechanical properties, search for compromise, composition-process factors, regularisation

Вознесенський Віталій Анатолійович — доктор технічних наук, професор кафедри "Процеси та апарати в технології будівельних матеріалів" Одеської державної академії будівництва та архітектури, 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 комп'ютерне будівельне матеріалознавство.

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.

Гаврилюк Варвара Петрівна — магістр, аспірантка кафедри ПАТБМ ОДАБА. Наукові інтереси: ніздрюваті композити, комп'ютерне матеріалознавство.

Вознесенский Виталий Анатольевич — доктор технических наук, профессор кафедры "Процессы и аппараты в технологии строительных материалов" (ПАТСМ) 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 компьютерное строительное материаловедение.

Ляшенко Татьяна Васильевна — доктор технических наук, 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.

Гаврилюк Варвара Петровна — магистр, аспирантка кафедры ПАТСМ ОГАСА. Научные интересы: ячеистые композиты, компьютерное материаловедение.

Voznesensky Vitalv Anatolievych — D.Sc.,Professor, professor of “Processes and Apparatuses in the Bulding Materials Technology" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Honorary Scientist of Scvence 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-statistical modelling and computational materials science.

Lyashenko Tetyana Vasil'yvna — D.Sc., Professor, professor of the "Applied and Computer Mathematics and Computer-Aided Design Systems of" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Corresponding Member of International Academy of Engineering and the member of the Scientific Council on Computer Materials Sciences". Scientific interests: mathematical modelling and computer technologies in researches of building materials.

Gavriliuk Varvara Petrivna — M.Sc., post-graduate student of the "Chemical Engineering in Building Materials Technology" Chair of Odessa State Civil Engineering and Architecture Academy. Scientific interests: cellular composites, computational materials science.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 691.5

Ю. Г. ГАСАН, Є. М. ЧЕРВЕНКО
Київський національний університет будівництва і архітектури

МОДИФІКОВАНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ГІПСОВМІЩУЮЧІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ

В статті наведено деякі теоретичні аспекти створення міцних, водостійких та довговічних гіпсовміщуючих матеріалів. Розглянуто вплив на довговічність природи штучного каменю та деяких внутрішніх процесів, які протікають під час утворення його структури та при подальшій експлуатації. Висвітлено декілька прикладів вдалого застосування теоретичних поглядів створення композиційних гіпсовміщуючих матеріалів підвищеної міцності і довговічності. Застосовуючи на практиці наведені теоретичні принципи створення композиційних гіпсовміщуючих матеріалів підвищеної міцності і довговічності, створено композиційну гіпсовміщуючу в'яжучу речовину, яка зберігає всі позитивні технологічні характеристики вихідного гіпсового в'яжучого. Одержаний матеріал на основі такого в'яжучого характеризується білим кольором, міцністю 25-30 МПа за умови, що в складі суміші відсутня пластифікуюча добавка (з пластифікатором міцність становить 55-65 МПа), водостійкість 0,9-0,95 та морозостійкість понад 30 циклів).

гіпс, композиційні гіпсовміщуючі матеріали, комплексні добавки, міцність, водостійкість

Одним з головних завдань, що покладені на дослідників та науковців в галузі будівельного матеріалознавства, є підбір та створення в'яжучих речовин, які доцільно застосовувати при виробництві матеріалів та виробів, що характеризуються підвищеною міцністю, водостійкістю, морозостійкістю та, в цілому, довговічністю. Проте, протягом останніх десятиріч, приділяючи велику увагу розробці теоретичних принципів створення довговічних матеріалів та рекомендацій практичного застосування для в'яжучих систем на основі портландцементу, досить мало приділяється уваги гіпсовим в'яжучим речовинам та більш універсальним — композиційним гіпсовміщуючим в'яжучим речовинам.

На нашу думку, це пов'язано з тим, що будівельники сприймають гіпс як матеріал, з якого можна виготовляти виключно гіпсокартонні листи, гіпсові шпаклівки та інші оздоблювальні матеріали, які зберігають свої експлуатаційні властивості в повітряно-сухих умовах, в зв'язку з низькою водостійкістю гіпсової в'яжучої речовини, тобто призначених декорувати інтер'єр.

Істотним фактором довговічності є природа штучного каменю за рівнем кислотності. Кисла природа штучного каменю характерна для матеріалів на основі композиційного гіпсовміщуючого в'яжучого. Така природа робить його стійким до дії будь-яких реагентів кислої природи по схемі кислотно-основної взаємодії. Це стосується кислих оксидів, що містяться в повітрі: вуглекислий газ (CO_2), сірчистий (SO_2), нітрозні гази загальної формули NO_x, а також корозійно-активні водні розчини, що мають pH < 8. Крім того, відсутність в штучному камені вільного гідроксиду кальцію (портландиту) стримує обмінні реакції при контакті матеріалу з мінералізованими водними розчинами. Лужна природа портландцементного каменю обумовлює його здатність до реакцій нейтралізації, які практично не протікають в кислому середовищі гіпсовміщуючого матеріалу, що в свою чергу дає підстави вважати матеріали, виготовлені на основі композиційного гіпсовміщуючого та гіпсового в'яжучого, потенційно довговічнішими, ніж портландцементні.

Таким чином, хімічна характеристика штучного каменю на основі композиційного гіпсовміщуючого в'яжучого заздалегідь схильна до збереження його властивостей в процесі експлуатації через низьку вірогідність протікання багатьох хімічних реакцій штучного каменю з довкіллям. Проте швидкість протікання цих реакцій суттєво залежить від доступної реакційної поверхні, що визначається, у тому числі, капілярною пористістю штучного каменю. При нульовій пористості вплив

© Ю. Г. Гасан, Є. М. Червенко, 2010

реакційного середовища можливий лише з поверхні, і камінь стає стійким навіть в середовищі високої хімічної активності, оскільки кінетика реакції швидко переходить в дифузійну зону.

Проведені роботи під керівництвом Буднікова П. П. [1], створення Волженським А. В. та Іванніковою Р. В. [2] гіпсоцементнопуцоланового в'яжучого (ГЦПВ) дають підстави стверджувати, що гіпсова в'яжуча речовина є однією з найбільш придатних до модифікування. Була встановлена можливість підвищення міцності і водостійкості гіпсової в'яжучої речовини з одночасним збереженням всіх її позитивних технологічних характеристик. Матеріали, виготовлені з таких в'яжучих, характеризуються швидким твердненням, невеликою витратою портландцементу, незначною енергоємністю, простотою технології виготовлення та застосування тощо.

Одним з прикладів, що підтверджує відмінну придатність до модифікування гіпсової в'яжучої речовини є зологіпсоцементна в'яжуча речовина, яка була розроблена в Київському національному університеті будівництва і архітектури. Особливістю такого в'яжучого є те, що воно вмістить золу винесення ТЕС у кількості, більшій ніж спільний вміст портландцементу і гіпсової в'яжучої речовини [3].

Така змішана в'яжуча речовина зберігає позитивні технологічні властивості гіпсових в'яжучих (терміни тужавлення, легкоукладальність, чистоту лицьової поверхні виробів тощо), а експлуатаційні властивості виробів на такому в'яжучому (міцність, водостійкість, морозостійкість тощо) наближаються до властивостей виробів на основі портландцементу.

Проведені дослідження масопереносних та сорбіційних характеристик методами капілярного просочення та ізотерм адсорбції показали, що сформована матриця каменя за своєю структурою та вологопереносними характеристиками більш схожа на матрицю цементного каменю, ніж матриця звичайної гіпсоцементнопуцоланової в'яжучої речовини.

Дослідження кінетики капілярного всмоктування води зологіпсоцементною в'яжучою речовиною, в якій пуцоланалізуючою добавкою була зола-виносу ТЕС, та на контрольних зразках з одноковою кількістю шлакопортландцементу та гіпсу і із збільшеним вмістом гіпсу, в яких пуцоланалізуючою добавкою є шлак у складі шлакопортландцементу показали, що різниця рівнів підняття води у зразках із зологіпсоцементного в'яжучого та шлакопортландцементу в динаміці однакова і не є значною. Це дозволяє стверджувати, що морозостійкість, довговічність та основні фізико-технічні характеристики матеріалів на зологіпсоцементному в'яжучому та на шлакопортландцементі суттєво не відрізнятимуться.

Для дослідження структури легкого бетону на зологіпсоцементній в'яжучій речовині з хімічною добавкою — відходу виробництва сульфосаліцилової кислоти, введеною в кількості 0,2...0,4 % від маси в'яжучого, з метою покращення технологічності в'яжучої речовини та збільшення життєздатності сумішей, був застосований метод електронної мікроскопії, а саме: для вивчення гідратних новоутворень і ступеня гідратації в'яжучої речовини. Вивчали вплив хімічної добавки на структуроутворення контактної зони між каменем в'яжучої речовини і легким заповнювачем — керамзитом. У порівнянні з контрольними зразками каменю в'яжучої речовини без добавки в зразках з добавкою з'ясували, що поверхня золи активно взаємодіє з добавкою, що проявляється у збільшеній кількості гелеподібних новоутворень на поверхні золи з 20-30% до 60-80%, а крім того, зола як окрема складова в'яжучої речовини практично зникає, перетворюючись у суцільний конгломерат.

Таким чином, на основі зологіпсоцементного в'яжучого можна виготовляти вироби для зовнішнього опорядження будівель, садово-паркової архітектури, парканів тощо, за умови гідроізоляції основи і верхньої площини виробу від можливого зволоження.

Обмежена номенклатура адекватних матеріалів для виготовлення елементів архітектурного декору, садово-паркової архітектури та проведення робіт, пов'язаних з реставрацією пам'яток архітектури, спонукали подальші дослідження ГЦПВ та спроби усунути недоліки, притаманні даній групі в'яжучих речовин.

В'яжуча речовина, яку бажано використовувати при виготовленні архітектурного оздоблення, повинна характеризуватися, після утворення штучного каменю, достатньою водостійкістю, морозостійкістю, а також міцністю. Одним із недоліків, який присутній у ГЦПВ є непривабливий сірий або будь-який інший темний колір, що в свою чергу потребує додаткового фарбування виробів, адже для оздоблення як фасадів, так і інтер'єрів, застосовують переважно білий колір або будь-які інші світлі відтінки, що нескладно досягти, маючи матеріал білого кольору.

Вибір виду гіпсового в'яжучого був обумовлений результатами досліджень, які показали, що різні модифікації сульфату кальцію не вносять істотної зміни до характеру новоутворень, але впливають на швидкість гідратації в'яжучого і умови кристалізації новоутворень, що в результаті відображається

на міцності матеріалу. Це принципове положення лежить в основі отримання ГЦПВ підвищеної міцності і довговічності.

В Київському національному університеті будівництва і архітектури розроблена композиційна гіпсовміщуюча в'яжуча речовина [4], яка характеризується підвищеною міцністю і водостійкістю. Отримана в'яжуча речовина містить у своєму складі: гіпсову в'яжучу речовину в кількості понад 60%, портландцементу до 30%, а пуцоланова добавка та хімічні і мінеральні добавки, які підвищують міцність і водостійкість матеріалу, — все інше.

Головним фактором при виборі пуцоланової добавки враховувалося те, що класичною пуцолановою добавкою вважають трепел. Проте дослідження [5] показали, що його введення в гіпсоцементні композиції не є достатньо ефективним технологічним способом, який забезпечує оптимальні умови формування штучного каменя. На відміну від трепелу біла сажа (аморфний кремнезем) має більшу реакційну здатність. Так, із зменшенням вмісту напівводного гіпсу в системі не відбувається зниження пластичної міцності структури матеріалу, як це буває при застосуванні трепелу. Навпаки, встановлено стрімке зростання цієї міцності, що досягає максимальних величин при вмісті напівводного гіпсу в кількості 60-70 % від маси дисперсної фази. При однаковому вмісті напівводного гіпсу в системі із збільшенням кількості білої сажі до 10 % пластична міцність структури матеріалу зростає.

Стосовно трепелу такої закономірності зміни пластичної міцності немає. Навпаки, як із зменшенням вмісту гіпсового в'яжучого, так і із збільшенням вмісту трепелу пластична міцність структури кристалізації знижується. Дослідники [6] вважають, що для досягнення оптимальної структури каменя з максимальною міцністю витрата білої сажі повинна становити 10%, а для необхідної стійкості цієї структури — 15% від маси портландцементу.

Тому цілком обґрунтованим є те, що введення в гіпсоцементні композиції аморфного кремнезему ефективніше, ніж застосування активних мінеральних добавок на зразок трепелу.

Виходячи з того, що пуцоланова добавка має білий колір, була досліджена можливість використання білого портландцементу в якості портландцементної складової, що в свою чергу дало можливість отримати матеріал з яскраво вираженим білим кольором та усунути естетичний недолік ГЦПВ.

Під час досліджень фізико-механічних властивостей ГЦПВ запропонованого складу встановлено, що застосування портландцементу однакового типу, але відмінного за кольором суттєвої ролі не відіграє. Показники міцності та водостійкості мали приблизно однакові значення.

Також взято до уваги теорію Ребіндера П.А [7], в якій зазначається, що основною причиною зниження міцності гіпсового каменю є адсорбція вологи внутрішніми поверхнями мікрощілин та виникаюча при цьому розклинююча дія водних плівок, в результаті якої окремі мікроелементи кристалічної структури роз'єднуються.

Структура гіпсового каменю, кількість якого переважає в системі, виражена подовженими кристалами двогідрату сульфату кальцію, що мають між собою точкові з'єднання, які схильні до розриву, зазнавши впливу невеликих напружень. Для впливу на ці точкові з'єднання, в якості добавки, що підвищує водостійкість та міцність, було досліджено оксиди металів, які проявляють амфотерні властивості та можуть відігравати роль активних центрів кристалізації. Відомо [8], що в кислих системах TiO_2 являється активатором виникнення центрів кристалізації. Крім того, присутність TiO2 підвищує міцність з'єднань кристалів. Відомості про можливий вплив даного компоненту в системі дають підстави вважати, що його присутність впливає на кількість та характер кристалів, а саме збільшує кількість та зменшує розміри кристалів двогідрату сульфату кальцію і, як наслідок, повинна підвищуватись міцність і водостійкість вихідного матеріалу [4].

Вірогідність утворення в системі сульфату титану (III) не розглядається, хоча і не виключається така можливість. В даній системі TiO_2 має низьку реакційну здатність, однак він не являється інертним наповнювачем, оскільки при введенні його в склад змішаної в'яжучої речовини простежується підвищення міцності і водостійкості штучного каменю. Це може пояснюватися, з одного боку, утворенням міцніших з'єднань між кристалами та зменшення їх розмірів, з іншого - утворенням міцніших з'єднань між кристалами і зменшення їх розмірів та подальшим утворенням сульфату титану (III), який є практично нерозчинним у воді.

Відповідно до поглядів Волженського А. В. та його співробітників [2, 9, 10], формування стійких структур в гіпсоцементних системах залежить від таких факторів:

- елементом, що обумовлює руйнування ГЦП матеріалу є етрингіт — трьохсульфатна форма гідросульфоалюмінату кальцію ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$);

● руйнування відбувається внаслідок того, що при утворенні етрингіту його об'єм значно більший за суму об'ємів вихідних сполук;

● руйнуванню структури можна запобігти шляхом введення в склад композиції добавок, що містять активний кремнезем (SiO2);

● основною функцією гідравлічної добавки (окрім інтенсифікації утворення гідросилікатів кальцію) є зниження концентрації гідроксиду кальцію в тверднучій системі.

Рівень зниження концентрації гідроксиду кальцію повинен забезпечувати переведення високоосновних гідроалюмінатів та гідроферитів кальцію в низькоосновні і створення умов метастабільного існування етрингіту.

Завдяки цьому в ГЦП системах замість етрингіту утворюється моносульфатна форма гідросульфоалюмината кальцію ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$) а також інші новоутворення, що не створюють напружень в отриманій структурі.

Сучасні уявлення про утворення і подальші перетворення цієї фази [11, 12] базуються на розділенні трьох процесів: первинного утворення; утворень, що запізнилася; повторного утворення етрингіту. Етрингіт, що виник на початковій стадії гідратації, кристалізується в пластичній матриці ГЦПВ у вигляді дуже дрібних кристалів або зростків, рівномірно розподілених в зразку. Утворення первинного етрингіту на початкових етапах тужавлення і тверднення є складовою частиною нормального формування структури ГЦП каменя і не викликає його розширення. Пізнє утворення етрингіту може відбуватися, якщо компоненти для цієї реакції (SO_4^{2-}, $Al(OH)_3$) збереглися в сорбованому вигляді в C-S-H-гелі або в поровому розчині, у тому числі за рахунок "клінкерного сульфату". Розглядається також повторне утворення етрингіта: при зміні умов служби каменя, коли можуть створюватися умови, при яких первинний етрингіт стає нестабільним і розкладається з утворенням моносульфату. Перетворення моносульфату в етрингіт також відбувається із значним збільшенням об'єму твердої фази. Утворення в затверділому камені фаз, що розширюються (етрингітове розширення) найнебезпечніше для ГЦП матеріалів. Цю умову необхідно враховувати при проектуванні складу ГЦПВ для забезпечення довговічності штучного каменю під дією зовнішніх чинників.

Щоб уникнути повторного утворення етрингіту в штучному камені композиційної гіпсовміщуючої в'яжучої речовини, в якості стабілізуючої добавки застосовано $BaCO_3$ [4]. При застосуванні карбонату барію утворюються практично нерозчинні сульфат барію та карбонат кальцію: $CaSO_4+BaCO_3=CaCO_3+BaSO_4$.

Як видно з наведеної реакції, карбонат барію вступає у взаємодію з сульфатом кальцію, забезпечуючи при цьому, з одного боку, підвищення водостійкості матеріалу шляхом утворення практично нерозчинних сполук, які, в свою чергу, являються компонентами новоутворень, що захищають двогідрат сульфату кальцію від впливу вологи, з іншого боку, карбонат кальцію в даній системі являється компонентом, що запобігає повторному утворенню етрингіту, стабілізуючи його моносульфатну форму.

Таким чином, застосовуючи на практиці наведені теоретичні принципи створення композиційних гіпсовміщуючих матеріалів підвищеної міцності і довговічності, створено композиційну гіпсовміщуючу в'яжучу речовину, яка зберігає всі позитивні технологічні характеристики вихідного гіпсового в'яжучого. Отриманий матеріал на основі такого в'яжучого характеризується білим кольором, міцністю 25-30 МПа за умови, що в складі суміші відсутня пластифікуючі добавка (з пластифікатором міцність становить 55-65 МПа), водостійкістю 0,9-0,95 та морозостійкістю понад 30 циклів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. — М.-Л., 1943. — 373 с.
2. Волженский А. В., Иванникова Р. В. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие вещества // Строительные материалы, изделия и конструкции. — 1965. — №4. — С 13-16.
3. Гасан Ю.Г., Кучерова Г.В. В'яжуче та бетон з його використанням. Петент України №9512.
4. Червенко Є.М., Гасан Ю.Г. Композиційна гіпсовміщуюча в'яжуча речовина. Заявка на отримання патенту № u 2010 03234.
5. Алскнис Ф. Гипсополимерцементнопесчаный бетон. — Рига. — 1969. — 28 с.
6. Алкснис Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. — Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1988.
7. Ребиндер П.А. Физико-химические основы водонепроницаемости строительных материалов. — М.: Промстройиздат, 1953. — 60 с.
8. Сычев М.М. Неорганические клеи. — Изд-во "Химия" Ленинградское отд., 1974. — 157 с.

9. Волженский А.В., Коган Г.С, Красноелободская З.С. Влияние активного кремнезема на процессы взаимодействия алюминатных составляющих портландцементного клинкера с гипсом // Строительные материалы. — 1963. — С. 31-34.
10. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. — М.: Стройиздат, 1971. — 318 с.
11. Штарк Й., Больман К. Химия цемента и долговечность бетона. Позднее образование эттрингита в бетоне // II международное совещание по химии и технологии цемента. — М., 2000. — С. 64-93.
12. Штарк Й., Вихт Б. Долговечность бетона. — Киев: Оранта, 2004.

Ю. Г. ГАСАН, Е. Н. ЧЕРВЕНКО

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

В статье приведены некоторые теоретические аспекты создания прочных, водостойких и долговечных гипсосодержащих материалов. Рассмотрено влияние на долговечность природы искусственного камня и некоторых внутренних процессов, которые протекают во время образования его структуры и при последующей эксплуатации. Описано несколько примеров удачного применения теоретических взглядов создания композиционных гипсосодержащих материалов повышенной прочности и долговечности. Применяя на практике приведенные теоретические принципы создания композиционных гипсосодержащих материалов повышенной прочности и долговечности, получено композиционное гипсосодержащее вяжущее вещество, которое сохраняет все положительные технологические характеристики исходного гипсового вяжущего. Полученный материал на основе такого вяжущего характеризуется белым цветом, прочностью 25-30 МПа при условии, что в составе смеси отсутствует пластифицирующая добавка (с пластификатором прочность составляет 55-65 МПа), водостойкость 0,9-0,95 и морозостойкость более 30 циклов).
гипс, композиционные гипсосодержащие материалы, комплексные добавки, прочность, водостойкость

YU. GU. GASAN, YE. M. CHERVENKO

MODIFIED COMPOSITION CONTAINING GYPSUM BINDING SUBSTANCES

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

Some theoretical aspects of creation of durable, water-resistant and lasting containing gypsum materials have been given in the article. Influence on the lasting of artificial stone nature and has been considered some internal processes which occur during formation of its structure and during further exploitation. A few examples of successful application of theoretical views of creation of composition containing gypsum materials of extra-strong durability and lasting. Applying the theoretical principles of creation of composition gypsum-containing materials of extra-strong durability and lasting in practice it was the result of composition gypsum-containing bindings which saves all the positive technological features of initial gypsum astringent. The received material on the basis of such astringent is characterized by white colors, of 25-30 MPa, if there is no a plasticizing admixture (with a plasticizer the strength is 55-65 MPa), water resistance 0,9-0,95 and frost-resistance more than 30 cycles).
ps, composition containing gypsum matters, complex additive, durability, water-resistant

Гасан Юрій Гусейнович — кандидат технічних наук, професор, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих матеріалів ім. В.Д. Глуховського, професор кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні гіпсовміщуючі матеріали високої довговічності і надійності.

Червенко Євген Миколайович — асистент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні гіпсовміщуючі матеріали підвищеної водостійкості і міцності для виготовлення деталей архітектурного декору.

Гасан Юрий Гусейнович — кандидат технических наук, профессор, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих материалов им. В.Д. Глуховского, профессор кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные гипсосодержащие материалы высокой долговечности и надежности.

Червенко Евгений Николаевич — ассистент кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные гипсосодержащие материалы повышенной водостойкости и прочности для изготовления деталей архитектурного декора.

Gasan Yuriy Guseynovych — a candidate of engineering sciences, professor, senior research fellon of the Research Institute of Binding Materials named after V.D. Glukhovskiy, professor of "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: compositional of gypsum-containing materials of high lasting and reliability.
Chervenko Yevgen Mykolayevych — an assistant of "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: compositional of gypsum-containing materials of high water resistance and durability for producing of details of architectural decor.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 677.522

В. І. ГОЦ, П. П. ПАЛЬЧИК, О. Ю. РЄЗНІК, М. В. ЖУБІНСЬКА
Київський національний університет будівництва і архітектури

ОСОБЛИВОСТІ ВИЛУГОВУВАННЯ СКЛОПОДІБНИХ БАЗАЛЬТІВ

В даній статті наведені дані по хімічній стійкості базальтових волокон в різних агресивних середовищах. Також наведені результати досліджень по корозійній стійкості базальтових волокон в лужному, кислотному середовищі, показано зміну їх властивостей з часом у повітрі і воді. Показано вплив на властивості базальтового волокна і стійкість його в різних корозійних середовищах структури матеріалу волокна. Враховуючи, що різна структура базальтового матеріалу повинна спричиняти різні властивості базальтового волокна, в тому числі і різну його хімічну стійкість в агресивних розчинах, в роботі проведені дослідження по їх стійкості в корозійному середовищі різної хімічної природи. Розглянуті вплив технологічних факторів на процес зміни властивостей базальтового матеріалу. Дослідження з визначення і керування властивостями базальтів, технології отримання базальтового волокна і виробів на його основі за останній час набувають все більшого розповсюдження.

базальт, базальтове волокно, корозійна стійкість, термооброблені волокна, кислотостійкість, вилуговування, мінеральні волокна

Стан питання та задачі дослідження. В літературних джерелах [1, 2, 3] наведені досить вичерпні дані з хімічної стійкості базальтових волокон в різних агресивних середовищах. В них наведені результати досліджень по корозійній стійкості базальтових волокон в лужному, кислотному середовищі, а також показано зміну їх властивостей з часом в повітрі і воді. Аналізуючи наведені результати досліджень, необхідно відмітити певну закономірність у властивостях вихідних матеріалів і в умовах проведення дослідів. В абсолютній більшості випадків для проведення експериментів використовувались базальтові волокна, які отримувались безпосередньо після роздуву базальтового розплаву. Таким чином матеріал волокна набував певних структурних особливостей, які обумовлені характером їх виробництва і притаманні фактично для всіх видів базальтового волокна. Це обумовлено високою швидкістю охолодження базальтового розплаву при роздуві. На матеріал базальтового волокна, а, відповідно, і на його властивості накладається так звана "термічна пам'ять", яка в значній мірі визначає їх основні властивості. Таким чином, при дослідженні процесу вилуговування не враховувались структурні особливості базальтового матеріалу і з процесу вилуговування фактично виключався вплив структури матеріалу на корозійну стійкість волокна.

В той же час відомо [3, 4] , що під впливом деяких технологічних факторів, а також параметрів довкілля базальтовий матеріал може мати декілька структурних різновидів, а саме: склоподібний, фарфороподібний, перекристалізований, вихідний та деякі інші модифікації. Враховуючи, що різна структура базальтового матеріалу повинна спричиняти різні властивості базальтового волокна, в тому числі і різну його хімічну стійкість в агресивних розчинах, в роботі проведені дослідження з їх стійкості в корозійному середовищі різної хімічної природи.

Для дослідження використовувались базальти родовищ України, а саме: Янова Долина, Тальне, Роменського і Усачківського. Хімічний склад досліджуваних базальтів наведено в табл. 1. Корозійна стійкість базальтів визначалась за втратами маси. В якості корозійного середовища використовувались 0,5н і 2,0н розчини NaOH і HCl. Контрольні зразки витримувались в повітрі і воді. Зміна структури базальту досягалась за допомогою комплексу дій, одним з діючих факторів яких був термічний вплив. Межове значення температури, яка використовувалась в дослідах, становила 1050^0 С з кроком зміни температури 50^0 С. Тривалість витримки при заданій температурі знаходилась в межах 0,5...6,0 годин.

© В. І. Гоц, П. П. Пальчик, О. Ю. Рєзнік, М. В. Жубінська, 2010

Таблиця 1 — Хімічний склад базальтів різних родовищ

№	Найменування волокна	Хімічний склад, %						
		SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	R_2O
1	ВРВ Родовище Усачковське	48,7	0,8	13,5	15,9	12,9	5,4	3,5
2	ВРВ Родовище Тальне	47,6	1,5	16,6	17,5	9,5	5,1	4,6
3	ВРВ Родовище Ромни	49,0	0,6	11,7	17,5	10,4	5,3	4,7
4	ВРВ Родовище Якова Долина	50,6	0,9	14,8	16,0	9,8	5,1	3,2

Базальтові волокна, на відміну від скляних волокон, мають високу схильність до кристалізації, більш високу температуростійкість і хімічну стійкість. В залежності від температури і часу нагрівання в них суттєво змінюється вміст оксидів. Так, при нагрівання вище 600^0 С відзначається початок переходу FeO в Fe_2O_3. При нагріванні базальтових волокон до $450...500^0$ С відмічається незначне зниження маси, яке обумовлено втратою хімічно зв'язаної води, а при подальшому нагріванні — збільшення маси, яке пов'язано приєднанням кисню повітря при окисленні двовалентного заліза в тривалентне. Хімічна стійкість термооброблених волокон по відношенню до води і лугу практично не змінюється, оскільки ці волокна у вихідному стані мають високу стійкість в наведених середовищах. Кислотостійкість термооброблених базальтових волокон зростає з підвищенням температури і досягає свого максимуму при 800^0 С. Відмічається зростання корозійної стійкості термооброблено-го базальтового волокна і в лужному середовищі. Як видно з рис. 1, зниження міцності базальтових волокон після термообробки незначне. В середньому зниження міцності базальтового волокна знаходиться в межах 16...24% і в будь-якому випадку має значно менші значення у порівнянні з волокнами зі скла.

Дослідження хімічної стійкості різних різновидів базальтів — склоподібного, перекристалізованого, вихідного, фарфороподібного було встановлено, що склоподібний базальт, який не був підданий термообробці вище температури переходу, руйнується розчинами кислот. Після вилуговування склобазальту залишається чистий пористий кремнеземний скелет волокна. В деяких випадках відзначається розчинення базальтового волокна в розчинах кислот з виділенням кремнезему у вигляді порошку. Підвищення температури приводить до суттєвих змін в процесі вилуговування базальтового волокна. Так, в склоподібних базальтах, які пройшли термообробку при температурі до 600^0 С, відбуваються структурні зміни, які приводять до гальмування корозійних процесів як у лужному, так і в кислотному середовищах. З підвищенням температури ці процеси набувають свого розвитку, і при температурі термообробки $750...900^0$ С (в залежності від структурних особливостей базальтових волокон) проходить зупинка процесу вилуговування. Таких змін в структурі базальтових

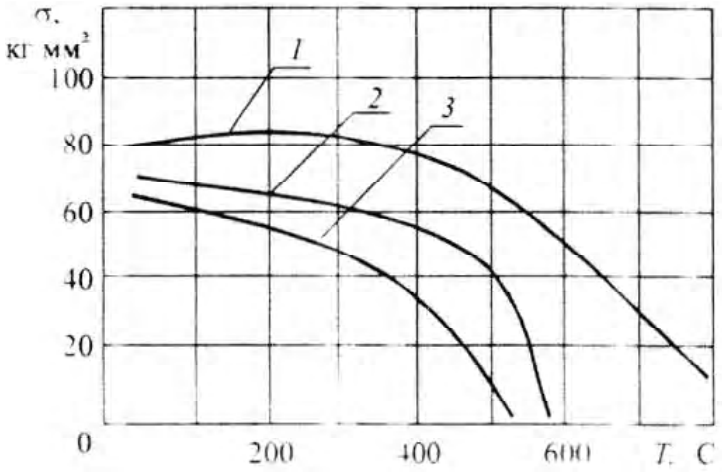


Рисунок 1 — Залежність міцності мінеральних волокон від температури термообробки: 1 — базальтове волокно; 2 — скляне волокно; 3 — мінеральна вата.

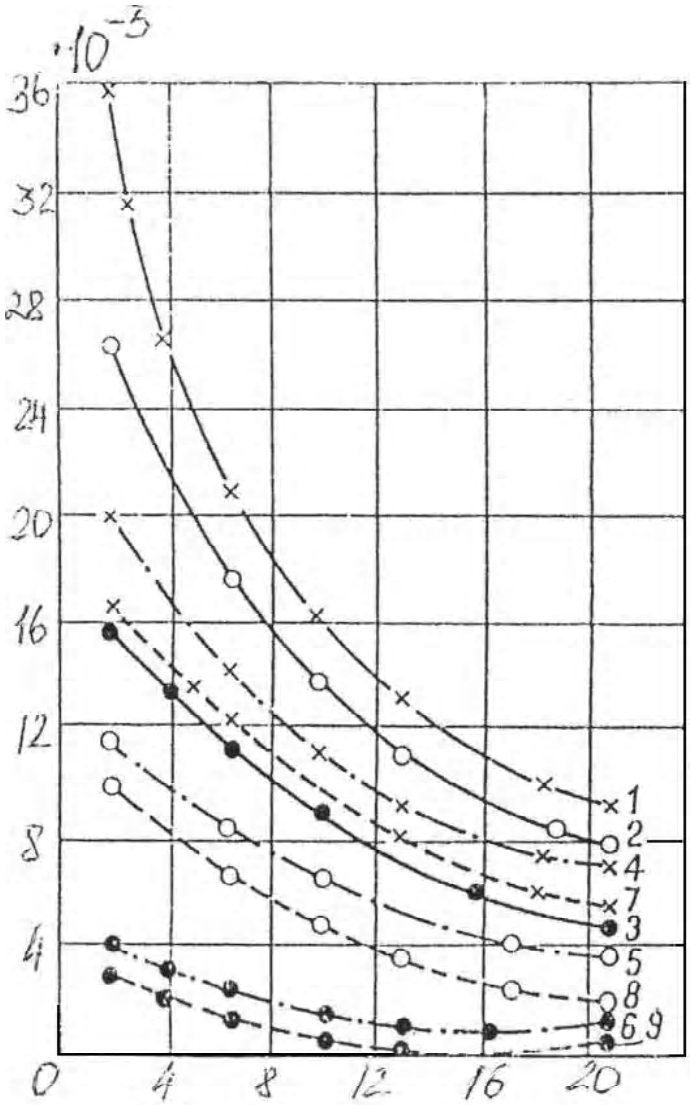


Рисунок 2 — Швидкість вилуговування в залежності від температури середовища:
1-3 — склоподібний базальт (термообробка при температурі 550^0 С);
4-6 — склоподібний базальт (термообробка при температурі 800^0 С);
7-9 — склоподібний базальт (термообробка при температурі вище 1000^0 С).

волокон і, як наслідок, зміни їх корозійної стійкості можливо досягти при штучному старінні при кімнатній температурі. Петрографічними і мікроскопічними дослідженнями було встановлено появу в них ряду нових фаз (таких, як польові шпати, олівін тощо). Ці дослідження показують, що ступінь корозійної стійкості базальтового волокна залежить від структурного стану їх речовини. Відомо, що базальт при термічній обробці в залежності від умов і температури випалу кристалізується і переходить при 800...900^0 С в фарфороподібний, а при 900...1000^0 С в повнокристалічний стан. На рис. 2. показана зміна швидкості вилуговування в залежності від температури середовища. Як видно з наведених графіків, швидкість вилуговування базальтових волокон, які піддавались термічній обробці вище температури переходу, набагато менша, ніж базальтових волокон, термічна обробка яких проходила при температурах нижче критичного значення.

Таким чином, вилуговування всіх видів базальтових волокон можливо пояснити структурним співвідношенням різних фаз і положенням ряду оксидів, які знаходяться в кремнеземистому скелеті волокна. Ці явища підтверджуються теоретичними положеннями про провідну роль способу і ступеню переохолодження вихідної речовини та стану і температури, при якій проходило фіксування волокон визначеного хімічного і мінералогічного складу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А. Мясников. Влияние химического состава базальтового волокна на его кислотоустойчивость // Строительные материалы. — 1964. — №4.
2. А.В.Абрамян. Исследование процесса выщелачивания стекловидных базальтов // Стекло и керамика. — 1963. — №7.
3. П.С.Яремов. Влияние хлоридов и фторидов на выщелачивание базальтовых волокон // Физика и химия стекла. — 1992. — №6.
4. Л.В.Федорова. Кинетика начальных стадий выщелачивания свинцовосиликатных стекол кислыми растворами // Физика и химия стекла. — 1983. — № 6.
5. Д.П. Добычин. О влиянии термической обработки натровоборосиликатных стекол на пористую структуру продуктов их выщелачивания в кислоте // Журнал физической химии. — 1958.
6. М.С. Асланова и др. Изв. АН УССР. Неорганические материалы. — 1967. — №3.
7. М.С. Асланов, А.А. Мясников и др. // Журнал прикладной химии. — XLI, 1968.

В. И. ГОЦ, П. П. ПАЛЬЧИК, А. Ю. РЕЗНИК, М. В. ЖУБИНСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СТЕКЛОПОДОБНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

В данной статье приведены данные по химической стойкости базальтовых волокон в разных агрессивных средах. Также приведены результаты исследований по коррозионной стойкости базальтовых волокон в щелочной, кислой среде, показано изменение их свойств со временем в воздухе и в воде. Показано влияние на свойства базальтового волокна и его стойкость в разных коррозионных средах структуры материала волокна. Учитывая, что разная структура базальтового материала должна образовывать разные свойства базальтового волокна, в том числе и его разную химическую стойкость в агрессивных растворах, в работе проведены исследования их стойкости в коррозионной среде разной химической природы. Рассмотрено влияние технологических факторов на процесс изменения свойств базальтового материала. Исследования по определению и управлению свойств базальтов, технологии получения базальтового волокна и изделий на его основе в последнее время становятся все более распространенными.

базальт, базальтовое волокно, коррозионная стойкость, термообработанные волокна, кислотоустойчивость, выщелачивание, минеральные волокна

V. I. GOTZ, P. P. PALCHIK, A. YU. REZNIK, M. V. ZHUBINSKAYA

PARTICULARITIES OF LEACHING OUT OF GLASSLIKE STRUCTURE BASALTS

Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

In this article the information on chemical firmness of basaltic fibres in different aggressive environment has been given. The results of researches as for the corrode firmness of basaltic fibres in an alkaline, acid environment, the change of their properties is shown during influence of air and water. The influence on properties of basaltic fibre and its firmness in the different corrode environments fibre structure is shown. Taking into account that the different structure of basaltic material must form different properties of basaltic fibre, including its different chemical firmness in aggressivey solutions, various chemical nature. The influence of technological factors on the process of change of properties of basaltic material is considered. Researches of determination and guidance of basalt properties, technologies of receipt of basaltic fibre and wares on its basis become more wide spreading for the last time.

basalt, basaltic fibre, inoxidizability, thermo treatment of fibre, acid resistance, leaching, mineral fibres

Гоц Володимир Іванович — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів і конструкцій Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: високоміцні шлаколужні бетони на основі композиційних в'яжучих.

Пальчик Петро Петрович — кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних виробів і конструкцій Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби з використанням відходів промисловості.

Рєзник Оксана Юріївна — аспірант кафедри технології будівельних виробів і конструкцій Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби з використанням відходів промисловості.

Жубинська Марія Володимирівна — аспірант кафедри технології будівельних виробів і конструкцій Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби з використанням відходів промисловості.

Гоц Владимир Иванович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных изделий и конструкций Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные шлакощелочные бетоны на основе композиционных вяжущих.
Пальчик Петр Петрович — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных изделий и конструкций Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: строительные материалы и изделия с использованием отходов промышленности.
Резник Оксана Юрьевна — аспирант кафедры технологии строительных изделий и конструкций Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: строительные материалы и изделия с использованием отходов промышленности.
Жубинская Мария Владимировна — аспирант кафедры технологии строительных изделий и конструкций Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: строительные материалы и изделия с использованием отходов промышленности.

Gots Volodymyr Ivanovych — the doctor of engineering sciences, professor, the Head of the "Technology of Building Constructions and Wares" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high durability alkali concretes on the base of composite cements.
Palchik Petro Petrovych — candidate of engineering science, assistant professor of "Technology of Building Constructions and Wares" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: building materials and products with using waste raw materials.
Reznik Oksana Yuryevna — a post-graduate student of "Technology of Building Constructions and Wares" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: building materials and products with using waste raw materials.
Jubinskaya Mariya Volodymyrivna — a post-graduate student of "Technology of Building Constructions and Wares" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: building materials and products with using waste raw materials.

УДК 678.686

Т. И. ГРИГОРЕНКО[a], Ю. С. КОЧЕРГИН[в], М. А. ГРИГОРЕНКО[в], Е. Э. САМОЙЛОВА[c]
[a]ГП "Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс", [в]Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, [c]Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ТИОКОЛОВ

Исследовано влияние добавок полисульфидного каучука на деформационно-прочностные, адгезионные и динамо-механические свойства эпоксидных полимерных материалов. Установлен сложный характер влияния каучука на комплекс свойств. На зависимостях параметры прочности при растяжении и сжатии, а также модуль упругости проявляются слабо выраженные максимумы в области малых (до 10 масс.ч.) концентраций тиокола. Для адгезионной прочности максимум выражен более отчетливо и наблюдается при большей (60 масс.ч.) концентрации модификатора. Выявлен антибатный характер изменения параметров прочности при растяжении и деформации при разрыве в области малых добавок каучука. Эффект связан с образованием дополнительных межмолекулярных связей между меркаптановыми группами тиокола и полярными группами эпоксидной матрицы. Методами динамо-механического анализа (ДМА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) выявлен температурный интервал (85-130^0 С) химического взаимодействия оксирановых групп эпоксидной смолы и меркаптановых групп каучука. Это взаимодействие оказывает существенное влияние на работоспособность эпоксидно-каучуковых композиций в воде и при повышенных температурах.

полисульфидный каучук, эпоксидный полимер, модификации, деформационно-прочностные, адгезионные свойства, динамо-механический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

Актуальность темы. В связи с возрастающим спросом на эпоксидные клеи, герметики в ряде отраслей промышленности, исследование свойств эпоксидных композиций, модифицированных полисульфидными каучуками, позволит понять как на практике лучше регулировать свойства эпоксидных клеев, как повысить их эластичность и адгезионную прочность при различных температурах и в разных средах.

Целью исследования является исследование влияния содержания каучука, термообработки и воды на деформационно-прочностные и адгезионные свойства эпоксидных композиций, модифицированных полисульфидным каучуком.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования стали эпоксидный олигомер — промышленная диановая смола марки Epikote-828, модификатор — полисульфидный каучук (жидкий тиокол марки I с вязкостью при 25^0 С 28 Па с, содержанием сульфгидрильных групп 3,1 %.) Совмещение ЭО и тиокола проводили при тщательном перемешивании при температуре 60^0 С. Композиции отверждали стехиометрическим количеством диэтилентриамина ДЭТА без подвода тепла извне (холодное отверждение) при 22^0 С в течение 240 ч (режим I). Термообработку образцов проводили при 120^0 С в течение 3 ч.

Объекты исследования деформационно-прочностных свойств (прочности при растяжении $\sigma_р$ и деформации при разрыве $\varepsilon_р$) представляли собой пленки толщиной 150 мкм. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой σ - ε. Мерой работы разрушения ($A_р$) служила площадь под кривой растяжения. Прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) определяли по ГОСТ 4651-82. Адгезионную прочность при сдвиге ($\tau_в$) определяли по ГОСТ 14759-69. Показатель истирания (I) определяли по ГОСТ 11012-69.

© Т. И. Григоренко, Ю. С. Кочергин, М. А. Григоренко, Е. Э. Самойлова, 2010

Динамо-механические характеристики (динамический модуль упругости E', модуль потерь E'', тангенс угла механических потерь tg δ) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900. На блоке Dual Sample 912 этого же комплекса методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли теплофизические свойства (температуру начала реакции $T_н$, максимальной скорости реакции $T_м$ и тепловой эффект реакции Q).

Полисульфидные каучуки (тиоколы) общей формулы широко используются на практике для регулирования свойств эпоксидных клеев, герметиков, покрытий и др. материалов [1 - 4]. Они позволяют повысить эластичность и адгезионную прочность, особенно при пониженных (до -50^0 С) температурах (1).

$$HS-\left[C_2H_4-OCH_2-OC_2H_4-S-S\right]_n-C_2H_4-OCH_2-OC_2H_4-SH. \quad (1)$$

Из литературных данных известно [1], что меркаптановые SH-группы в тиоколе сами по себе весьма слабо реагируют с оксирановыми группами эпоксидной смолы. Однако в сочетании с аминными отвердителями скорость реакции возрастает. Например, при использовании 10 масс. ч. триэтилентетрамина в качестве отвердителя уже при комнатной температуре для смеси полисульфид — эпоксидная смола, взятых в соотношении 2:1, только 8% SH-групп остаются непрореагировавшими. Вместе с тем очевидно, что этот остаток непрореагировавших групп зависит от функциональности эпоксидной смолы, ее вязкости, а также реакционной способности отвердителя, степени перемешивания ингредиентов, температуры окружающей среды и других факторов. Все это, в конечном счете, будет оказывать определенное влияние на процессы дальнейшего структурирования и изменения эксплуатационных свойств.

В связи с изложенным целью настоящей работы явилось исследование влияния содержания каучука, термообработки и воды на деформационно-прочностные и адгезионные свойства эпоксидных композиций, модифицированных полисульфидным каучуком.

В качестве эпоксидного олигомера (ЭО) была использована промышленная диановая смола марки Epikote-828. Модификатором служил полисульфидный каучук, представляющий собой жидкий тиокол марки I с вязкостью при 25^0 С 28 Па с, содержанием сульфгидрильных групп 3,1%. Совмещение ЭО и тиокола проводили при тщательном перемешивании при температуре 60^0 С. Композиции отверждали стехиометрическим количеством диэтилентриамина ДЭТА без подвода тепла извне (холодное отверждение) при 22^0 С в течение 240 ч (режим I). Термообработку образцов проводили при 120^0 С в течение 3 ч.

Объекты исследования деформационно-прочностных свойств (прочности при растяжении $\sigma_р$ и деформации при разрыве $\varepsilon_р$) представляли собой пленки толщиной 150 мкм. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой σ - ε. Мерой работы разрушения ($A_р$) служила площадь под кривой растяжения. Прочность при сжатии ($\varepsilon_{сж}$) определяли по ГОСТ 4651-82.

Адгезионную прочность при сдвиге ($\tau_в$) определяли по ГОСТ 14759-69. Водопоглощение (W) определяли по изменению массы образцов по формуле (2)

$$w(t)=\frac{m(t)-m_o}{m_o}\cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_o — начальная масса образца;

m(t) — масса образца после пребывания в воде в течение времени t.

Показатель истирания (I) определяли по ГОСТ 11012-69.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E', модуль потерь E'', тангенс угла механических потерь tg δ) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900. На блоке Dual Sample 912 этого же комплекса методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяли теплофизические свойства (температуру начала реакции Тн, максимальной скорости реакции $T_м$ и тепловой эффект реакции Q).

На рис. 1 приведены зависимости свойств эпоксидных полимеров от концентрации введенного в них полисульфидного каучука.

Видно, что зависимости имеют разный характер. В случае силовых характеристик $\sigma_р$, $\varepsilon_{сж}$, E наблюдаются слабовыраженные максимумы в области малых (~10 масс. ч.) концентраций (C)

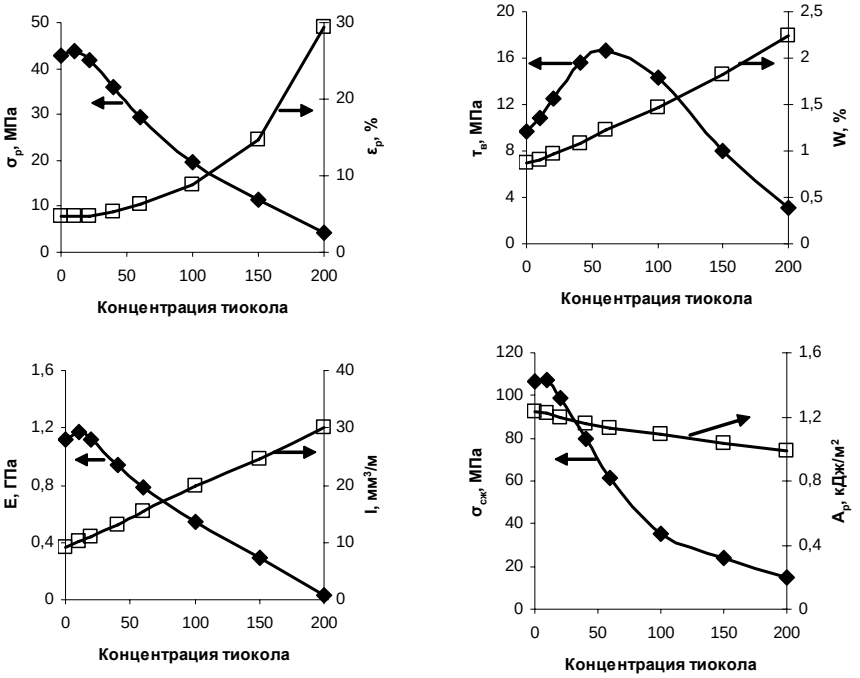


Рисунок 1 — Зависимость прочности при растяжении и деформации при разрыве (а), прочности при сдвиге и водопоглощения (б), модуля упругости и показателя истирания (в), прочности при сжатии и работы разрушения (г) от концентрации тиокола.

тиокола, после достижения которых показатели свойств монотонно убывают с увеличением содержания модификатора. Для адгезионной прочности ($\tau_в$) максимум выражен более отчетливо и проявляется при ~60 масс. ч. Деформационная способность $\varepsilon_р$ пленочных образцов при добавках тиокола (до 40 масс. ч.) слегка понижается, а затем монотонно возрастает, особенно быстро при С > 100 масс. ч. Такой антибатный характер поведения параметров $\sigma_р$, Е, с одной стороны, и $\varepsilon_р$, с другой стороны в области малых добавок объясняется образованием дополнительных межмолекулярных связей между меркаптановыми группами тиокола и полярными группами эпоксидной матрицы, которые способствуют увеличению прочности и модуля упругости при одновременном снижении деформативности.

Параметр $А_р$, характеризующий работу разрушения деформируемого материала, при малых содержаниях тиокола слегка уменьшается, а затем остается практически неизменным в очень широком интервале концентраций каучука (от 20 до 150 масс. ч.), после чего опять понижается.

Что касается показателей истирания I и водопоглощения W, то они практически линейно растут с увеличением содержания тиокола, т.е. добавка полисульфидного каучука приводит к уменьшению стойкости эпоксидных полимеров к износу и действию воды.

Рассмотрим далее влияние термообработки и воды на динамические механические свойства полимеров. Видно (табл. 1), что после термообработки образцов, отвержденных по режиму I, наблюдается ощутимый рост модуля упругости в высокоэластическом состоянии, плотности узлов химической сетки, температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также температур, при которых достигают максимальных значений модуль потерь E'' и тангенс угла механических потерь tg δ.

Модуль упругости, измеренный в области стеклообразного состояния (при 25^0 С), наоборот, весьма существенно уменьшается. Это снижение E' может быть связано с тем, что дополнительные поперечные химические связи, образующиеся в эпоксидном полимере при термообработке, препятствуют более плотной упаковке подвижных элементов макромолекулярной цепи, снижая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. Дополнительным подтверждением увеличения плотности поперечного сшивания могут служить и значения максимума тангенса угла механических потерь, которые после термообработки уменьшаются более, чем в 2 раза. Кроме того, определенный вклад в формирование комплекса свойств могут вносить и процессы, связанные с химическим взаимодействием оксирановых групп эпоксидной смолы и меркаптановых групп тиокола. Как

Таблица 1 — Влияние термообработки и воды на свойства эпоксидно-тиоколовых композиций1)

Показатели свойств	Базовый образец[2)]	После термообработки при 120 °С в течение 3 ч	После выдержки в воде при 100 °С в течение 3 ч
Динамический модуль упругости E' при 25 °С, ГПа	2,11	1,10	1,73
Модуль высокоэластичности $E_{в.э.}$ при $T=T_c+50$ К, МПа	19,08	33,67	38,14
Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки, M_c, кг/кмоль	570,84	362,61	302,38
Плотность узлов химической сетки, n_c, кмоль/м^3	1,93	3,03	3,64
Температура начального участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, $T_c^н$, °С	72,4	100,2	68,7
Температура конечного участка перехода из стеклообразного в высокоэластическое, $T_c^к$, °С	83,5	133,7	113,3
Максимальное значение тангенса угла механических потерь, tg $\delta_м$	0,8634	0,3078	0,2699
Температура максимального значения тангенса угла механических потерь, Ttg $\delta_м$, °С	85,1	129,8	110,9
Максимум модуля потерь, $E''_м$, МПа	257,70	78,42	94,03
Температура максимума модуля потерь, $T_{E''м}$, °С	79,95	123,5	99,85

1) Соотношение компонентов: 100 масс. ч. Epikote-828 + 20 масс. ч. тиокола;
2) Образцы отверждены по режиму I.

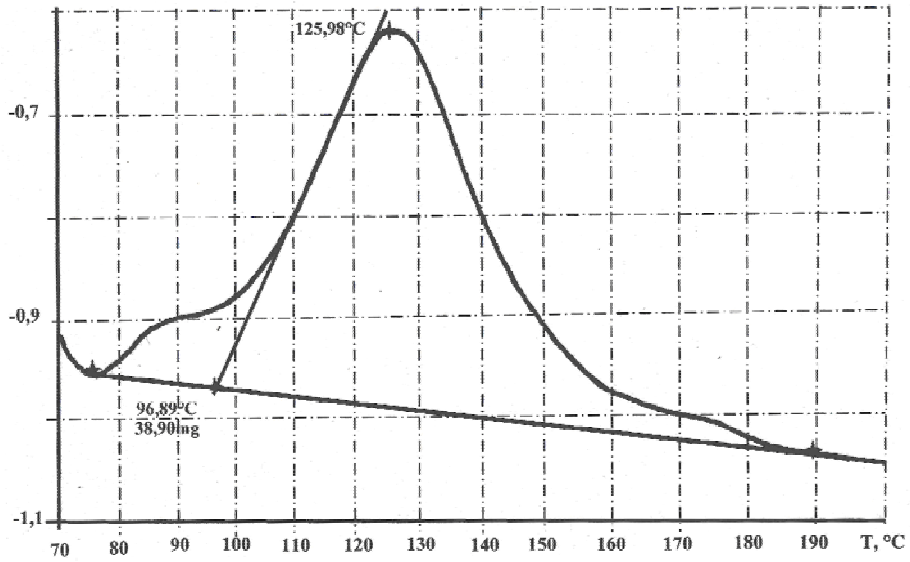


Рисунок 2 — Кривая ДСК для смеси Epikote-828-тиокол, взятых в соотношении 100:40.

свидетельствуют результаты исследования методом ДСК такое взаимодействие происходит (рис. 2, табл. 2) в широком температурном диапазоне, включающим в себя и температуру 120^0 С, при

Таблица 2 — Теплофизические свойства эпоксидно-тиоколовых смесей

Состав смеси, масс. ч.	Тепловой эффект реакции, Q, Дж/г	Температура начала реакции, $T_н$, °С	Температура максимальной скорости реакции, $T_м$, °С
Эпикот 828 – 100 тиокол - 40	38,9	96,89	125,99
Эпикот 828 – 100 тиокол - 100	36,61	102,49	131,82
Эпикот 828 – 100 тиокол - 200	38,63	85,73	127,19

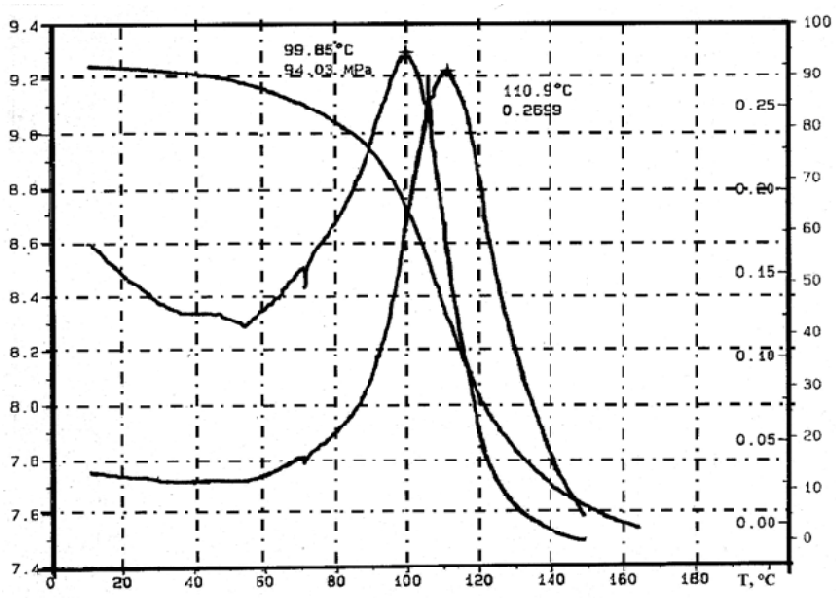


Рисунок 3 — Температурные зависимости динамического модуля упругости (1), модуля потерь (2) и тангенса угла механических потерь (3) для образцов на основе смесей 100 масс. ч. эпоксидной смолы и 20 масс. ч. тиокола после.

которой происходит термообработка.Воздействие горячей воды (табл. 1, рис. 3) приводит к меньшему снижению (по сравнению с термообработкой) модуля E' в стеклообразном состоянии. В то же время достигаемые при этом значения модуля Ев.э. и nc выше. Это явление может быть обусловлено образованием дополнительных водородных связей между полярными группами полимера и молекулами сорбированной воды.

Вместе с тем сорбированная вода оказывает пластифицирующее действие на ряд свойств полимера, что находит свое отражение в заметном снижении температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние и температур максимумов tg δ и E''.

ВЫВОДЫ. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о весьма сложном характере влияния концентрации тиокола, термообработки и воды на комплекс физико-механических, релаксационных и адгезионных свойств эпоксидных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1975. — 416 с.
2. Справочник по композиционным материалам: Под ред. Б.Э. Геллера в 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дж. Любина; перевод с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта. — М.: Машиностроение, 1988. — 448 с.
3. Charactersstics of Epoxy-Rubber Adhesive Compositsons Cured with Polyoxy-propylentriamine / Yu. S. Kochergin, V.V. Zolotareva, V.V. Shologon, T.I. Grigorenko // Polymer Science. Ser.C. — 2007. — Vol. 49, N 2. — P. 188-192
4. Свойства эпоксидно-каучуковых клеевых композиций, отвержденных полиоксипропилентриамином / Ю.С. Кочергин, В.В. Золотарева, Т.И. Григоренко [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. — 2006, № 9. — С. 5-9.

5. ASTM D 3418 - 99 Стандартный метод определения температурных переходов в полимерах с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.
6. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.

Т. І. ГРИГОРЕНКО[а], Ю. С. КОЧЕРГІН[в], М. А. ГРИГОРЕНКО[в], О. Е. САМОЙЛОВА[с]

РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ТІОКОЛІВ

[а]ДП "Український державний науково-дослідний інститут пластичних мас", [в]Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського, [с]Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив добавок полісульфідного каучуку на деформаційно-міцнісні, адгезійні та динамо-механічні властивості епоксидних полімерних матеріалів. Встановлено складний характер впливу каучуку на комплекс властивостей. На залежностях параметрів міцності при розтягу і стиску, а також модуль пружності проявляються слабко виражені максимуми в області малих (до 10 масс.ч.) концентрацій тіоколу. Для адгезійної міцності максимум виражений більш чітко і спостерігається при більшій (60 мас.ч.) концентрації модифікатора. Виявлено антибатний характер зміни параметрів міцності при розтягу та деформації при розриві в області малих добавок каучуку. Ефект пов'язаний з утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків між меркаптановими групами тіоколу і полярними групами епоксидної матриці. Методами динамо-механічного аналізу (ДМА) і диференційно-сканювальної калориметрії (ДСК) виявлено температурний інтервал (85-130^0 С) хімічної взаємодії оксиранових груп епоксидної смоли та меркаптанових груп каучуку. Ця взаємодія впливає на працездатність епоксидно-каучукових композицій у воді і при підвищених температурах.
полісульфідний каучук, епоксидний полімер, модифікації, деформаційно-міцнісні, адгезійні властивості

T. I. GRIGORENKO[a], YU. S. KOCHERGIN[в], M. A. GRIGORENKO[в], O. E. SAMOYLOVA[c]

ADJUSTING OF PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITIONS BY THIOKOLS

[a]GP "Ukrainian Scientifically is Research Institute of Plastic", [в]Donetsk National University of Economy and Trade after name M. Tugan-Baranovsky, [c]Donbas National Academy of Civil Engineeginr and Architecture

The influence of additives of polysulphide rubber on deformative and durable, adhesional and dynamo-mechanical properties of epoxy polymeric materials has been researched. Difficult character of rubber influence on the complex of properties has been established on dependences of durable parameters while extension and compression, as well as module of elasticity the poorly expressed maximums are rut out in the area of small (to 10 mass) concentrations of thiokol. For adhesion durability maximum was expressed more distinctly and is observed during the greater (60 mass) concentration of modifier. Antibate character of parameters changing of durability and deformation while extention while ruptures in the area of small additives of rubber. An effect is related to formation of additional intermolecular connections between the mercapto groups of thiokol and polar groups of epoxy matrix. By methods of dynamo-mechanical analysis (DMA) and differential-scanning calorimetry (DSC) it was exposed the temperature interval (85-130^0 C) of chemical of oxirahl groups of epoxy resin and mercapto groups of rubber. This interaction is substantially influences on the capacity of epoxy-rubber compositions in water and at increasing temperatures.
polysulphide rubber, epoxy polymer, modifications, deformative and durability, adhesion properties

Григоренко Тетяна Ільїнічна — кандидат технічних наук, заступник директора з наукової роботи ДП "УкрДержНДІпластмас". Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

Кочергін Юрій Сергійович — доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства й експертизи непродовольчих товарів ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

Григоренко Максим Олександрович — аспірант кафедри товарознавства й експертизи непродовольчих товарів ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: модифікація епоксидних клейових композицій, яка спрямована на підвищення їх споживчих, у тому числі динамо-механічних і адгезійних властивостей.

Самойлова Олена Едуардівна — кандидат технічних наук, старший викладач кафедри прикладної екології і хімії, старший науковий співробітник ДП "УкрДержНДІпластмас". Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Григоренко Татьяна Ильинична — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе ГП "УкрГосНИИпластмасс". Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.
Кочергин Юрий Сергеевич — доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.
Григоренко Максим Александрович — аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: модификация эпоксидных клеевых композиций, направленная на повышение их потребительных, в том числе динамо-механических и адгезионных свойств.
Самойлова Елена Эдуардовна — кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры прикладной экологии и химии, старший научный сотрудник ГП "УкрГосНИИпластмасс". Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Grigorenko Tetyana Il'inichna — a candidate of engineering sciences, deputy of director of scientific work of DP "Ukrainian State Scientifically-Research Institute of Plastic". Scientific interests: technology of polymer composite materials.
Kochergin Yuriy Sergeevych — a doctor of engineering sciences, professor of the "Science of Staple Commodities and non Provision Goods" Chair of Donetsk National University of Economy and Trade after name M. Tugan-Baranovsky. Scientific interests: technology of polymeric composite materials.
Grigorenko Maksim Olexandrovych — post-graduate student of the "Science of Staple Commodities and non Provision Goods" Chair of Donetsk National University of Economy and Trade after name M. Tugan-Baranovsky. Scientific interests: modification of epoxy glue composite.
Samoylova Olena Eduardyvna — a candidate of engineering sciences, senior lectures of "Applied Ecology and Chemistry" Chair, a senior research worker of Scientific work of DP "Ukrainian State Scientifically-Research Institute of Plastic". Scientific interests: physical and chemical researches of polymer composite materials.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.974.2

А. Н. ЕФРЕМОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ВЫСОКУЮ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ

На основе установленных общих закономерностей влияния содержания оксида натрия на минералообразование и огневые свойства огнеупорных систем $CaO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при температурах выше 600^0 С разработаны научные основы и технические решения получения огнеупорных бетонов на основе растворов силиката натрия с практически одинаковой огнеупорностью вяжущей матрицы и заполнителей, с повышенными термомеханическими свойствами, что позволяет проектировать составы огнеупорных бетонов с прогнозируемыми температурой применения и долговечностью.

Получены алюмосиликатные кремнеземистые и магнезиальные бетоны с температурой деформации под нагрузкой 1150-1770^0 С и огнеупорностью 1680-2000^0 С. Бетоны характеризуются повышенной термостойкостью, особенно шамотный, термостойкость которого в 2-3 раза выше, чем аналогичного обжигового кирпича.

Высокая термостойкость бетонов на основе щелочных вяжущих, особенно алюмосиликатных, объясняется их повышенной прочностью, низкими упругими свойствами при температуре выше 600^0 С и незначительной величиной коэффициента линейного температурного расширения.

огнеупорные алюмосиликатные, кремнеземистые и магнезиальные бетоны, щелочные вяжущие, термомеханические свойства

Введение. Разработанные в ДонНАСА огнеупорные бетоны на основе щелочных вяжущих, представляющих жидкостекольные композиции с тонкомолотыми огнеупорными структурообразующими компонентами и наполнителями, позволяют вводить в бетоны не более 0,5-2% активного плавня - Na_2O. Такое количество плавня практически не влияет на огнеупорность главных огнеупорных систем: $Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [1].

В качестве структурообразующих компонентов вяжущих (отвердителей жидкого стекла) используются метакаолин и его аналоги, молотый доменный граншлак в композиции с аморфным микрокремнеземом, периклаз и др. Для повышения термомеханических свойств камня вяжущих при появлении расплава в процессе первого нагрева выше температуры 600^0 С в композиции вводятся огнеупорные наполнители (муллитокорунд, корунд, кварцит), проявляющие химическую активность по отношению к остальным компонентам вяжущих и снижающие количество расплавов. В результате образуется более огнеупорная и прочная керамическая связка.

Структурообразующие компоненты обеспечивают твердение композиций в нормальных условиях, при пропаривании и автоклавировании. После твердения в указанных условиях активность вяжущих составляет 4,5-80 МПа. После последующей и обязательной для огнеупорных бетонов сушки при 105-110^0 С прочность камня вяжущих возрастает 15-103 МПа, а остаточная прочность после прогрева при 800^0 С увеличивается в 1,5-3 раза.

Установлено, что нагрев выше температуры 600^0 С вызывает скачкообразное увеличение подвижности катионов натрия аморфных дегидратированных щелочносиликатных соединений вяжущей матрицы, происходит дробление силикатных анионов. Это приводит к упорядочению структуры аморфизированных продуктов твердения вяжущих, вовлекает в процесс перекристаллизации наполнители, сохранявшие до этого инертность. Появляются новые щелочные, щелочноземельные и

© А. Н. Ефремов, 2010

смешанные силикаты и алюмосиликаты. Взаимодействие этих соединений с огнеупорными наполнителями ведет к образованию керамической связки из более тугоплавких и огнеупорных кристаллических соединений, что способствует уплотнению, повышению прочности и снижению открытой пористости камня вяжущих.

Показано, что плавление щелочных силикатов и алюмосиликатов при температуре 1000-1400^0 С вызывает интенсивное "жидкостное" спекание, происходит перевод легкоплавких эвтектик в более тугоплавкое состояние и рекристаллизация твердых огнеупорных фаз, которые, до появления критического количества эвтектического расплава, формируют кристаллическую керамическую связку, работающую при температурах выше 1200^0 С.

Получены алюмосиликатные кремнеземистые и магнезиальные бетоны с температурой деформации под нагрузкой 1150-1770^0 С и огнеупорностью 1680-2000^0 С и более [1].

Одной из основных технических характеристик огнеупорных материалов является термостойкость, которая определяет долговечность футеровок при чередующихся нагреве и охлаждении. При прочих равных условиях она находится в прямой зависимости от прочности и теплопроводности, а в обратной — от модуля упругости и коэффициента линейного температурного расширения материала [2, 3]. В работе [4] высокая термостойкость шлакощелочных жидкостекольных бетонов объяснена низкими упругими свойствами при температуре выше 600^0 С. Бетоны на основе щелочных вяжущих по составу и природе связки близки к шлакощелочным жидкостекольным. Появление в них жидкой фазы при низких температурах, ее высокая вязкость, обволакивание расплавом зерен заполнителя должны не только снизить упругие свойства бетонов при температуре выше 600^0 С, но и способствовать созданию фрагментальной структуры материала [3], что является предвестником высокой термостойкости разработанных бетонов.

Цель работы — определить влияние состава и температуры предварительного обжига на термостойкость щелочных бетонов на основных видах огнеупорных заполнителей.

Объекты и методы исследований. В исследованиях в качестве исходных компонентов применялись следующие тонкодисперсные материалы:

метакаолин и шамот марки ШКН-2 (ТУУ 322-7-00190503-083-97, содержание Al_2O_3 — 40,6%), полученные предварительным обжигом Новоселицкого каолина соответственно при температурах 700 и 1450^{0}С;

— шамотнокаолиновая пыль (ШКН) с электрофильтров вращающихся печей обжига кускового шамота Владимировского огнеупорного завода, содержащая частично метакаолин;

— электрокорунд завода "Запорожабразив" (ТУУ 3.02-00222225-59-94, содержание Al_2O_3 — 96,9%);

— муллитокорундовый шамот марки МК-90 Часовоярского огнеупорного комбината из брикетов для производства изделий по ТУ 14-8-555-87 с содержанием Al_2O_3 — 92,2% ;

— кварцит Овручского рудоуправления марки ЗКТ-97 (ТУ 14-8-92-74, содержание SiO_2 — 97,5%); спеченый периклаз марки ППИ-94 (ГОСТ 10360-85, содержание MgO — 96,8%);

— аморфный микрокремнезем сухого удаления Стахановского завода ферросплавов, содержание SiO_2 — 94,9%;

— доменный граншлак Макеевского металлургического комбината с модулем основности 1,12, размолотый на Амвросиевском цементном заводе "Строма";

— динас Красногоровского огнеупорного завода с содержанием SiO_2 — 94,2%.

В дисперсном виде тонкость помола материалов по остатку на сите 0,08 мм составляла от 1,1% для корунда до 5,3-10,2% для остальных материалов. Регулирование силикатного модуля затворителей — растворов силиката натрия производилось смешением определенного количества промышленного жидкого стекла с силикатным модулем 2,9 и раствора гидроксида натрия. В исследованиях использовались основные виды огнеупорных бетонов, составы которых приведены в табл. 1.

Испытание термостойкости производилось по методике [5]. После 28 суток нормального твердения образцы-кубы с ребром 7 см высушивались до постоянной массы при температуре 110°С, после чего обжигались со скоростью нагрева 200^0 С/час с выдержкой при конечной температуре 4 часа. Для обжига использовались печи с нихромовыми, карбидокремниевыми и криптоловыми электронагревателями.

В сравнительных испытаниях применялся портландцементный жаростойкий бетон и шамотный кирпич. Образцы шамотного обжигового огнеупора выпиливались из ковшевого кирпича Часовоярского огнеупорного комбината (ГОСТ 5341-89, содержание Al_2O_3 не менее 39%).

Экспериментальные исследования. Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что шамотный бетон отличается высокой термостойкостью. После 50 циклов водных теплосмен

Таблица 1 — **Составы исследованных бетонов**

№№ п/п	Расход материалов, кг/м³																					
	тонкомолотые									фракция 0,16-5 мм					фракция 5-20 мм					Растворы*	
	шамотнокаолинит-новая пыль	метакаолин	шамот ШКН-2	мусштокорунд	доменный гранулят	кварцит	микрокремнезем	перлит	корунд	ШЦ1-500-Н	шамот ШКП-2	мусштокорунд	кварцит	перлит	шамот ШКН-2	мусштокорунд	диная	перлит	$Na_2O \cdot 1,5SiO_2$	$Na_2O \cdot 2,9SiO_2$
1	125	-	375	-	-	-	-	-	-	-	730	-	-	-	730	-	-	-	960	-
2	-	72	-	648	-	-	-	-	-	-	-	990	-	-	-	990	-	-	255	-
3	-	-	-	-	50	350	100	-	-	-	-	-	650	-	-	-	700	-	-	280
4	-	-	-	-	50	450	-	-	-	-	-	-	650	-	-	-	700	-	-	290
5	-	-	-	-	-	-	-	680	-	-	-	-	-	980	-	-	-	980	-	290
6	-	-	-	-	-	-	-	582	103	-	-	-	-	988	-	-	-	988	-	284
7	-	-	160	-	-	-	-	-	-	320	700	-	-	-	750	-	-	-	-	230*

*Примечания:
1. Плотность растворов силикатов натрия составляла 1,3 г/см$^{3.}$
2. Бетонная смесь №7 на портландцементе затворялась водой.

Таблица 2 – Термостойкость характерных составов бетонов

№№ составов	Температура предварительного обжига	Предел прочности при сжатии (МПа – перед чертой, % - после черты) при количестве циклов водных теплосмен 800°С↔20°С							К-во циклов до разрушения
		0	1	5	10	30	40	50	
1	800	26,4/100	26,9/102	-	-	26,7/101	27,9/102	26,7/101	-
	1400	37,0/100	36,3/98	-	-	36,3/98	35,1/95	34,0/92	-
2	800	28,4/100	28,7/101	-	-	18,5/65	16,5/58	14,2/50	-
	1400	41,5/100	39,8/96	-	-	17,0/41	13,3/32	11,2/27	-
3	800	30,5/100	8,5/18	-	-	-	-	-	3
	1400	38,7/100	10,8/28	2,6/6	-	-	-	-	6
4	800	25,5/100	3,6/14	0	-	-	-	-	2
	1400	31,5/100	6,0/19	0	-	-	-	-	4
5	800	28,0/100	7,3/26	1,4/5	-	-	-	-	7
	1400	36,4/100	10,2/28	3,8/10	2,2/6	-	-	-	12
6	800	22,3/100	6,9/31	3,8/17	1,1/5	-	-	-	11
	1400	19,6/100	6,7/34	4,5/23	1,6/8	-	-	-	14
7	800	35,9/100	17,1/48	6,4/18	3,3/9	-	-	-	13
Шамотный кирпич	-	52,5/100	33,3/63	22,4/47	12,6/24	-	-	-	26

800^0 C↔20^0 C бетон сохраняет свою исходную прочность. Высокая термостойкость бетона объясняется высокой остаточной прочностью после прогрева при температуре 800^0 C и низким коэффициентом линейного температурного расширения связки и бетона в целом, а также их соизмеримостью. Кроме того, вероятно, она связана также с низким модулем упругости бетона при температуре выше 600^0 C.

Муллитокорундовые бетоны имеют более низкую термостойкость. Однако она несоизмеримо выше, чем, например, термостойкость шамотного бетона на жаростойком портландцементе и шамотного кирпича. Так, если разрушение портландцементного шамотного бетона произошло через 13, а шамотного кирпича через 26 водных теплосмен, то муллитокорундовый бетон после 50 водных теплосмен сохраняет 50% исходной прочности.

Предварительный обжиг обоих алюмосиликатных бетонов при температуре 1400^0 C ведет к заметному снижению их термостойкости, что связано, вероятно, с уплотнением бетонов, повышением их упругих свойств за счет связывания щелочи в более тугоплавкие кристаллические и аморфную фазы. В пользу последнего объяснения говорит тот факт, что снижение термостойкости шамотного бетона значительно ниже, чем муллитокорундового.

Вследствие модификационных превращений тридимита и кристобалита, их неравномерных и высоких линейных температурных деформаций, прямой, жесткой связи между кристаллами термостойкость динаса самая низкая из всех огнеупоров и он редко выдерживает более 1-2 циклов водных теплосмен [6-9]. Низкая термостойкость присуща и для кремнеземистых бетонов, но даже для бетона без добавки аморфного микрокремнезема она составляет 2-4 теплосмены. С введением аморфного микрокремнезема она повышается в 1,5 раза.

Из-за высоких линейных температурных деформаций и прямой, жесткой связи между кристаллами огнеупорных минералов [1] невысокой термостойкостью характеризуется также периклазовый бетон на жидком стекле. Без предварительного обжига он выдерживает 7 теплосмен. Предварительный обжиг при 1400^0 C увеличивает термостойкость до 12 теплосмен. Введение корунда в состав вяжущего магнезиального бетона состава 6 снижает его коэффициент линейного температурного расширения и, как следствие, термостойкость возрастает соответственно до 11 и 14 теплосмен.

Выводы. Таким образом, основными факторами, определяющими высокую термостойкость огнеупорных бетонов, являются:

высокая остаточная прочность после прогрева при температурах выше 800оС;

значительное понижение модуля упругости при температурах выше 600оС вследствие

перехода керамической связки в состояние, близкое к пиропластическому, в результате чего релаксируются и снижаются температурные напряжения вяжущей матрицы;

для алюмосиликатных бетонов - невысокий коэффициент линейного температурного расширения, соизмеримый для вяжущей матрицы и заполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремов А. Н. Огнеупорные бетоны на основе щелочных вяжущих с повышенными термомеханическими свойствами / А. Н. Ефремов, П. В. Кривенко. — Макеевка: ДонНАСА, 2008. — 187 с.
2. Кингери У.Д. Введение в керамику: пер. с англ. — М.: Стройиздат, 1967. — 499 с.
3. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. — М.: Металургия, 1972. — 216 с.
4. Ефремов А. Н. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с повышенными жаростойкими свойствами: Дис. ... кандидата техн. наук: 05.23.05; Защищена 18.11.1981; Утвер. 21.04.1982. — К., 1981. — 210 с.: ил. — Библиогр.: с. 143-162.
5. Инструкция по технологии приготовления жаростойких бетонов. СН 156-79. — М.: Стройиздат, 1979. — 40 с.
6. Будников П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
7. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. — М.: Металлургия, 1996. — 602 с.
8. Огнеупоры и футеровки / К. Асаи, Х. Оба, Х Кида и др. - пер. с японск. — М.: Металлургия, 1976. — 416 с.
9. Кайнарский И.С. Динас. — М.: Металлургиздат, 1961. — 469 с.

О. М. ЄФРЕМОВ

ФАКТОРИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ВИСОКУ ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На основі встановлених загальних закономірностей впливу вмісту оксиду натрію на мінералоутворення та вогневі властивості вогнетривких систем $CaO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при температурах понад 600^0 С розроблено наукові основи і технічні рішення одержання вогнетривких бетонів на основі розчинів силікату натрію з практично однаковою вогнетривкістю в'яжучої матриці і заповнювачів, з підвищеними термомеханічними властивостями, що дозволяє проектувати склади вогнетривких бетонів з прогнозованою температурою застосування та довговічністю.

Одржано алюмосилікатні, кремнеземисті та магнезіальні бетони з температурою деформації під навантаженням $1150-1770^0$ С і вогнетривкістю $1680-2000^0$ С і більше. Бетони характеризуються підвищеною термостійкістю, особливо шамотний, термостійкість якого у 2-3 рази вища, ніж аналогічної цегли.

Висока термостійкість бетонів на основі лужних в'яжучих пояснюється їх підвищеною міцністю, низькими пружними властивостями при температурах понад 600^0 С і незначною величиною коефіцієнту лінійного температурного розширення.

огнетривкі алюмосилікатні, кремнеземисті та магнезіальні бетони, лужні в'яжучі, термомеханічні властивості

O. M. YEFREMOV

FACTORS DETERMINING THE HIGH THERMAL STABILITY OF FIREPROOF CONCRETES ON THE BASE OF

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

On the basis of the established regularity of sodium oxide concentration influence and on fire properties and mineral-formation of the fireproof systems $CaO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at temperature above 600^0 C the scientific bases and technical solutions of fire resistant concrete obtaining with on the basis of silxa sodium solution of binding matrix and fillers of increased mechanical properties, which allovers to design fireproof concretes with the prognoses application temperature and lasting. Aluminosilica and magnesia concretes have been obtains which had the deformation of $1150-1170^0$ C under loading and $1680-2000^0$ C fire resistance.

They are characterized with the enhanced thermal stability which is in 2-3 times highs than the similar kilning brick has. The high concrete thermal stability on he basis of astringent especially aluminosilica is explained by their high durability, low elastic properties at above 600^0 C and insignificant coefficient value of linear temperature extension.

refractory aluminosilicate, silica and magnesia concretes, alkaline binders, thermal and 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'яжучі і бетони на основі промислових відходів, жаростійкі і вогнетривкі 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.

Yefremov Olexandr Mykolayevych — doctor of engineering sciences, professor o the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interest: astringents and concretes on the basis of industrial wastes heat-resistant and fireproof concretes.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.972.5

Н. М. ЗАЙЧЕНКО, В. Н. ГУБАРЬ, В. Г. ВЕШНЕВСКАЯ, А. К. ХАЛЮШЕВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И АКТИВАЦИОННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА. РАЗВИТИЕ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ В. А. МАТВИЕНКО В ДОННАСА

Выполнен анализ способов активации бетонных смесей или отдельных компонентов в высоковольтном электрическом поле, теоретические основы которых были разработаны профессором В. А. Матвиенко. Показано, что способы активации бетонных смесей на различных технологических постах характеризуются низкой энергоемкостью и обеспечивают интенсификацию твердения и прирост прочности бетона. При этом активация происходит в основном за счет эффектов электризации поверхности и поляризации двойного электрического слоя вокруг дисперсных частиц. Научной школой В. А. Матвиенко разработан способ поверхностного модифицирования портландцемента добавкой высокодисперсного микрокремнезема в установке, включающей камеру заряжения частиц в поле коронного разряда и камеру агломерирования, в которой заряженные частицы осциллируют с различной частотой и амплитудой под действием высоковольтного переменного электрического поля. В результате множественных столкновений между собой частицы агломерируются и приобретают форму, близкую к сферической, что обеспечивает повышение подвижности цементных паст или снижение их водопотребности.

электроактивация, зарядка частиц, агломерирование, микрокремнезем, портландцемент, "гостевые" частицы, "частицы-носители"

19 августа 2010 года исполнилось бы 60 лет со дня рождения Василия Андреевича Матвиенко — доктора технических наук, профессора, академика Академии наук Высшей школы Украины, известного ученого и педагога в области минеральных вяжущих веществ и бетонов на их основе.

Василий Андреевич по праву считается одним из основоположников научного направления в бетоноведении — изучения закономерностей структурообразования и твердения бетонов, активированных в высоковольтном электрическом поле, разработки эффективных электроактивационных технологий производства железобетонных изделий. Глубоко изучив фундаментальные труды в области физики, химической физики поверхности твердого тела, электротехники, строительного материаловедения и обобщив зависимости электрохимических и поляризационных процессов в дисперсных системах от параметров электрообработки, их роли в формировании структуры бетона, В. А. Матвиенко в 1993 г. защитил докторскую диссертационную работу на тему "Электрическая активация в технологии бетона и изделий".

Безусловно, нельзя не отметить тот факт, что Василий Андреевич далеко не пионер в применении электрических воздействий для интенсификации твердения бетона. Широко известны исследования по электропрогреву твердеющего бетона (Б. В. Крылов, А. И. Ли), высокочастотной активации вяжущих (А. Н. Плугин, А. А. Старосельский), электроимпульсной активации смесей (Л. А. Юткин, А. И. Кудяков, М. Ш. Файнер), активации исходных компонентов в поле коронного разряда (В. И. Верещагин, О. П. Ким) и др.

В чем же новизна работы В. А. Матвиенко? Прежде всего, в научном обосновании технического решения проблемы повышения эффективности технологии бетонных и железобетонных изделий,

© Н. М. Зайченко, В. Н. Губарь, В. Г. Вешневская, А. К. Халюшев, 2010

которое заключается в разработке **малоэнергоемкого** способа активации бетонных смесей или их компонентов. По его мнению, воздействие на свежеотформованные бетонные изделия электрическим током с напряжением свыше 5000 В при ограничении плотности тока (менее 0,1 А/м^2) позволяет исключить или максимально уменьшить энергоемкий электрохимический процесс на контактном электроде и активизировать межфазные и межчастичные взаимодействия при формировании структуры бетона. При этом активация происходит в основном за счет эффектов электризации поверхности и поляризации двойного электрического слоя вокруг дисперсных частиц.

Активация свежеотформованных изделий в процессе выдержки перед тепловой обработкой в течение 15...120 минут обеспечивает прирост прочности бетона при сжатии на 15...25 % при удельных затратах энергии 150…200 ВА·час/м^3 [1]. Более существенный эффект ($\Delta R \approx 20 \ldots 50\%$) при значительно меньших удельных энергозатратах (1,5...20 ВА·час/м^3) достигнут при активации бетонных смесей в нестационарных режимах: в процессе вибрационного уплотнения (кандидатская диссертация Н. М Зайченко "Бетоны, электроактивированные на стадии вибрационного уплотнения", 1995 г.); электроимпульсной обработке (кандидатская диссертация В. Г. Вешневской "Активация бетонной смеси электрическими разрядами малой мощности", 1996 г.); при перемешивании бетонных смесей (кандидатская диссертация Г.В. Шамриной "Цементные бетоны, активированные в электрическом поле на стадии перемешивания", 2001 г.).

Разработаны различные технологические посты активации бетонных смесей: в процессе приготовления бетонной смеси (в бетоносмесителе), в бункере межоперационного запаса смеси, на стадии вибрационного уплотнения, в стационарном режиме обработки свежеотформованных изделий. В то же время для практической реализации разработанных способов активации имеется ряд ограничений, среди которых: сложность обеспечения надежной электроизоляции, исключающей утечку тока и обеспечивающей надежную электробезопасность; обязательный учет при выборе параметров обработки вещественного состава и консистенции бетонных смесей и др.

Более доступной как в техническом исполнении, так и в плане организации технологического процесса является электрообработка сухих компонентов бетона: цемента, заполнителей, дисперсных минеральных добавок (кандидатские диссертации В.Н. Губаря "Поляризационная активация заполнителей бетона", 1991 г., А.А. Нгалбиока "Электроактивационная технология силикатного бетона", 1999 г.). Разработана конструктивная схема устройства для активации исходных компонентов бетона в технологическом цикле в бункерах оперативного запаса БСЦ (рис. 1 а). Устройство представляет собой конденсатор с двумя видами чередующихся пластин — контактных и изолированных электродов. Сопротивление изоляции последних, а также внутренней поверхности бункера выбирается из условия максимальной удельной плотности тока до 10 mА/м^2 при разности потенциалов 15-20 кВ. В этом случае электроды в виде двух параллельных пластин создают внешнее электрическое поле с примерно одинаковой напряженностью в любых точках — однородное поле [2], а процесс заряжения частиц происходит путем электростатической индукции [3]. Однако в результате поляризации на поверхности частиц появляются связанные заряды, вектор напряженности $\vec{E}_n$ электрического поля которого направлен внутри диэлектрика противоположно вектору напряженности $\vec{E}_0$ внешнего электрического поля, вызывающего поляризацию (рис. 1б). В результате напряженность поля внутри диэлектрика снижается на величину $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_n$ или $E = E_0 - E_n$.

Значительно более существенный эффект при электрообработке дисперсных материалов может быть достигнут в неоднородном электрическом поле. Так, согласно [2-4] поле коронного разряда, создаваемое в различных по конструктивному исполнению электросепараторах и электрофильтрах, является самым эффективным способом генерации электрических зарядов требуемой полярности.

В докторской диссертации Н. М. Зайченко ("Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной микроструктурой", 2009 г.) развиты теоретические представления о механизме влияния высоковольтной электростатической активации компонентов бетонных смесей, в частности в поле коронного разряда, на межчастичные взаимодействия в дисперсных системах, формирование микроструктуры и свойств бетонов. С использованием компьютерного моделирования электрического поля коронного разряда выполнен расчет параметров электростатической поляризации дисперсных компонентов бетонных смесей, которые обеспечивают максимальный эффект электроактивационного воздействия [5].

Установлено, что поляризация диэлектрика (минеральные дисперсные компоненты бетона) и свободный заряд (электретное состояние) на его поверхности в результате обработки в электрическом

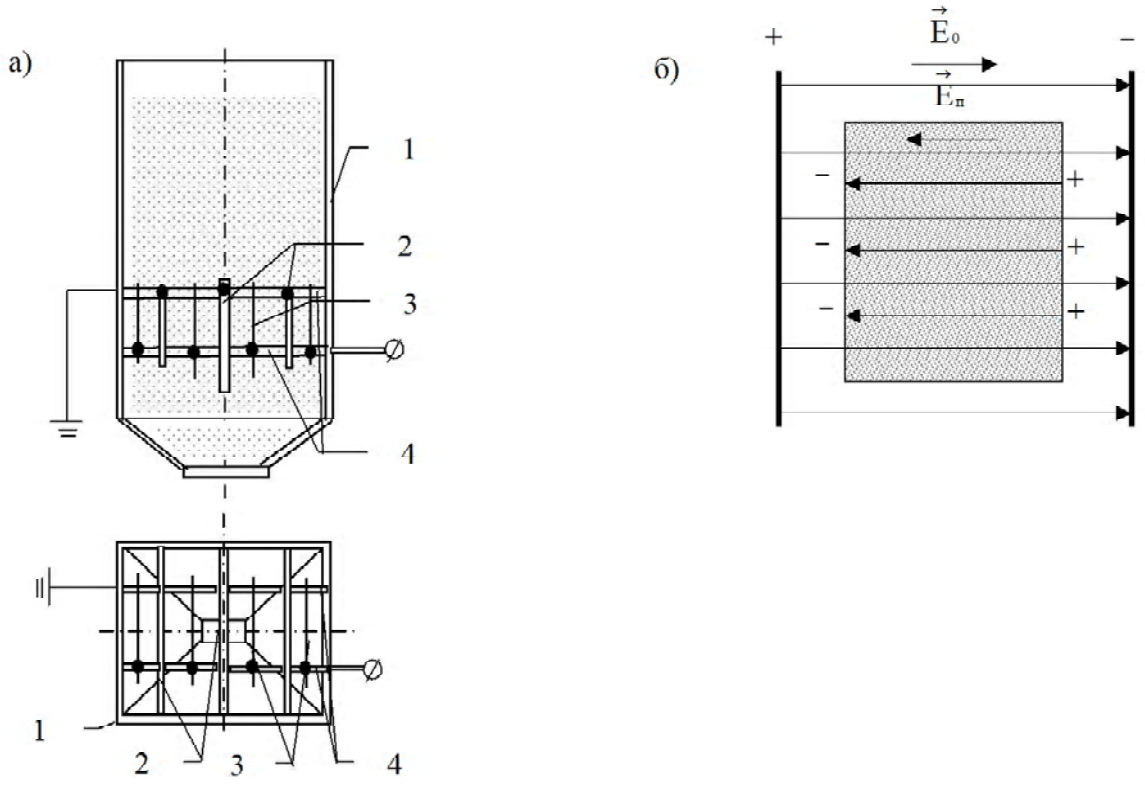


Рисунок 1 — Схемы устройства бункера оперативного запаса БСЦ для электроактивации материалов (а) и поляризации диэлектрика в однородном электрическом поле (б): 1 — корпус бункера с внутренней изоляцией; 2 — изолированные электроды; 3 — контактные электроды; 4, 5 — элементы фиксации электродов.

поле коронного разряда обеспечивает проявление различных эффектов, в частности изменение вида и концентрации активных центров поверхности, что дает возможность регулировать величину адсорбции суперпластификаторов, скорость гидратации вяжущего. Электростатическая стабилизация дисперсных систем за счет кулоновского отталкивания частиц с одинаковым по знаку зарядом обеспечивает повышение начальной подвижности бетонных смесей (снижение водопотребности равноподвижных смесей).

В последнее время в различных отраслях, где используются высокодисперсные порошки, интенсивно развиваются научные исследования по так называемому сухому поверхностному модифицированию (Dry particle coating). Сущность способа заключается в фиксации высокодисперсных частиц размером 0,1-50 мкм (guest particles - "гостевые" частицы) на поверхности более крупных — 1-500 мкм (host particles — частицы-носители) в процессе интенсивного их перемешивания. Более высокая эффективность поверхностного модифицирования достигается в установках, в которых перемешивание частиц сопровождается интенсивным их соударением между собой (High energy impact blending coater "Nara Hybridizer", High shear mixer "Cyclomix"). При этом дискретное или полное покрытие крупных частиц мелкими достигается варьированием соотношением фракций частиц, изменением скорости и длительности перемешивания. В результате поверхностного модифицирования порошков достигается повышение их реологических характеристик, снижение (повышение) смачиваемости, изменение гранулометрии и др. свойств [6-9].

В этом контексте следует выделить перспективное направление, развиваемое в исследованиях японских ученых — технологию формирования "сфероидального" цемента (spherical cement) [10-13]. Технология получения такого цемента заключается в обработке портландцемента совместно с минеральными добавками в специальном устройстве — смесителе-гибридизаторе (рис. 2 а). В процессе высокоскоростного перемешивания происходит интенсивное трение и соударения частиц, что приводит к возникновению поверхностных зарядов. В результате обеспечивается адгезия мелких частиц гипса, минеральных добавок и промежуточной фазы к поверхности более крупных угловатых частиц силикатных фаз. Фиксации частиц способствуют также капиллярные силы, т.к. в

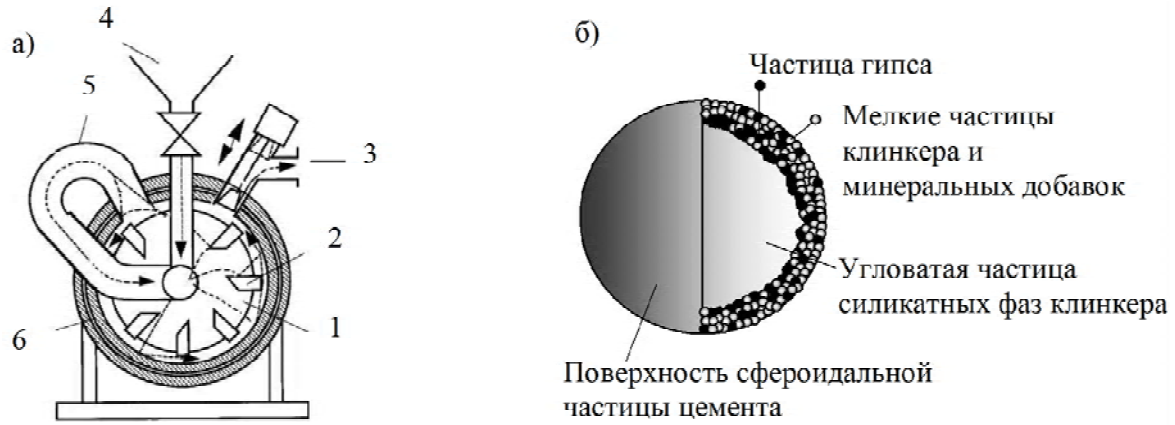


Рисунок 2 — Схема смесителя-гибридизатора (трибоактиватора): 1 — ротор; 2 — смеситель; 3 — выводной канал; 4 — входной канал; 5 — круговая циркуляция; 6 — внешняя оболочка (а) и схема "сфероидальной" частицы цемента (б) [12].

промежутках между прижатыми одна к другой гидрофильными частицами происходит адсорбция молекул воды поверхностью конденсации и образование менисков жидкости [14]. В процессе обработки частицы укрупняются, снижая общую удельную поверхность, и приобретают форму, близкую к сферической ($k_ф$≈0,85) (рис. 2б).

В результате уменьшения количества "свободных" высокодисперсных частиц (диаметр менее 3 мкм), снижения шероховатости поверхности "сфероидов", а также замедления ранних стадий гидратации цемента (так как промежуточная алюминатная фаза зафиксирована на поверхности силикатных фаз) повышается подвижность бетонных смесей, приготовленных на основе "сфероидального" цемента (или снижается В/Ц на 6-8%). При использовании в составе бетонных смесей суперпластификаторов отмечено также снижение их адсорбции на единицу поверхности цемента (до 20%) [10-13].

Величина аутогезии между частицами зависит от природы материала частиц, упруго-пластических свойств, размеров, формы, шероховатости поверхности, наличия адсорбционных пленок, температуры, влажности, степени сближения частиц [14]. Высокая эффективность поверхностного модифицирования достигается при достаточно большом значении отношения радиусов "частиц-носителей" и "гостевых" частиц [8]. С этой точки зрения представляет практический интерес поверхностного модифицирования портландцемента высокодисперсным микрокремнеземом (подготовлена к защите кандидатская диссертация А. К. Халюшева "Бетоны на основе композиционных цементов, активированных в высоковольтном электрическом поле").

Это обусловлено рядом причин, которые снижают эффективность микрокремнезема в составах композиционных цементов, что связано с их высокой водопотребностью и склонностью частичек микрокремнезема образовывать агломераты. Поэтому такие цементы должны применяться в бетонах только в сочетании с суперпластификаторами. Однако даже в этом случае и при интенсивном перемешивании бетонных смесей часть агломератов остается не разрушенной. Это приводит к снижению пуццолановой активности и, самое главное, эффективности добавки как микронаполнителя, может являться также причиной развития в бетоне щелочно-силикатной реакции (ASR). Кроме того, образующиеся уже в составе бетонной смеси агломераты микрокремнезема при образовании флокул могут захватывать и удерживать внутри значительное количество воды затворения, резко снижая удобоукладываемость смесей [15-17].

Процесс модифицирования портландцемента частичками микрокремнезема в высокоскоростных смесителях-гибридизаторах может быть сопряжен с определенными трудностями — агломерированием самих частиц микрокремнезема, а также их интенсивным налипанием на внутренние стенки смесителя. Для повышения эффективности модифицирования необходимо предварительно обеспечить высокую степень диспергирования "гостевых" частиц. Это достигается, например, в аппаратах, работающих по принципу вихревого слоя, который создается ферромагнитными частицами во вращающемся электромагнитном поле. По данным [6] в таких установках достигнут максимальный коэффициент эффективности поверхностного модифицирования.

Несмотря на принципиальные различия в конструктивном исполнении перечисленных

установок для поверхностного модифицирования, процесс адгезии частиц в них обусловлен множественными столкновениями и трением, что инициирует возникновение трибоэлектрического заряда, обеспечивающего фиксацию частиц. Однако относительно небольшая величина трибоэлектрического заряда может оказаться недостаточной для длительного устойчивого состояния полученных "сфероидов" — при транспортировании, обработке они могут легко разрушаться. Кроме того, трибоэлектрический заряд в значительной мере зависит от условий окружающей среды [7] — хранение модифицированных порошков во влажных условиях приводит к их "старению", т.е. стабильность порошков зависит от относительной влажности окружающей среды [9].

Предварительная биполярная зарядка частиц во внешнем электрическом поле обеспечивает более высокую эффективность метода сухой поверхностной модификации [17].

Современные эффективные пылеулавливающие устройства включают три элемента — камеру предварительной зарядки частиц в поле коронного разряда, камеру агломерирования заряженных частиц и собственно электрофильтр, который эффективно улавливает укрупненные частицы. На принципе работы таких устройств может быть разработан способ поверхностного модифицирования композиционного цемента в электрическом поле. Это предположение подкрепляется тем, что коэффициент агломерации частиц в переменном электрическом поле повышается при использовании полидисперсных порошков с большой разницей между размерами частиц (например, портландцемент и микрокремнезем) в сравнении с монодисперсиями. Крупные частицы осциллируют с большей амплитудой и частотой, чем мелкие частички, градиент частоты и амплитуды колебаний обусловливает увеличение частоты столкновений частиц, что обеспечивает их агломерацию [18, 19].

Отмечено, что для повышения коэффициента агломерации необходимо увеличить амплитуду-частоту колебаний и, соответственно, число столкновений частиц, что достигается соответствующей величиной напряженности переменного электрического поля ($E \approx 5$ kV/cm), а также временем пребывания частиц в агломераторе (τ=2-4 с) [18, 20] и оптимальной концентрацией частиц.

Эффективность агломерации полидисперсных порошков значительно выше при биполярной зарядке частиц в сравнении с униполярной [18]. Таким образом, процесс поверхностного модифицирования портландцемента микрокремнеземом может быть осуществлен по следующей схеме. Вначале исходные порошки подвергаются зарядке в поле коронного разряда, при этом навеска микрокремнезема (1) просыпается через камеру заряжения (I) с отрицательным коронирующим электродом, а навеска портландцемента (2) — через камеру с положительным коронирующим электродом (рис. 3). Биполярно заряженные порошки далее попадают в агломератор (II), где под действием высоковольтного переменного электрического поля совершают колебания с различной амплитудой и частотой. При этом время пребывания частиц в агломераторе можно регулировать соответствующей скоростью воздушного потока, создаваемого вентилятором. В результате множественных столкновений между собой частицы агломерируются, образуя "сфероидальный" композиционный цемент (3).

Такой цемент должен обладать меньшей величиной водопотребности в сравнении с обычным композиционным цементом состава "портландцемент — микрокремнезем", что обеспечит возможность снижения водоцементного отношения бетонных смесей без потери удобоукладываемости и повышение прочности бетона.

При проведении экспериментов в качестве исходных материалов были приняты: портландцемент Балаклеевского цементного комбината марки ПЦ I-500-Н; микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов, полученный при сухой очистке газов в рукавных фильтрах ($S_{уд.}$=18,5 м^2/г по БЭТ); суперпластификатор С-3 (сухой порошок).

По данным СЭМ частицы портландцемента (рис. 4 а, в) имеют преимущественно неправильную угловатую форму размером от 1 до 30 мкм, в то время как микрокремнезем представлен частицами сферической формы, которые склонны образовывать агломераты размером до 20-30 мкм (рис. 4 а, г).

Для поверхностного модифицирования портландцемента микрокремнеземом массовое количество "гостевых" частиц N (микрокремнезем) размером d_{quest} и плотностью ρ_{quest} рассчитывается из следующих допущений: частицы имеют сферическую форму, которые монослоем покрывают "частицы-носители" размером D_{host} и плотностью ρ_{host} (портландцемент) [9]:

$$W, \% = \frac{(Nd^3_{guest} \cdot \rho_{guest})}{(D^3_{host} \cdot \rho_{host}) + (Nd^3_{guest} \cdot \rho_{guest})} \cdot 100. \quad (1)$$

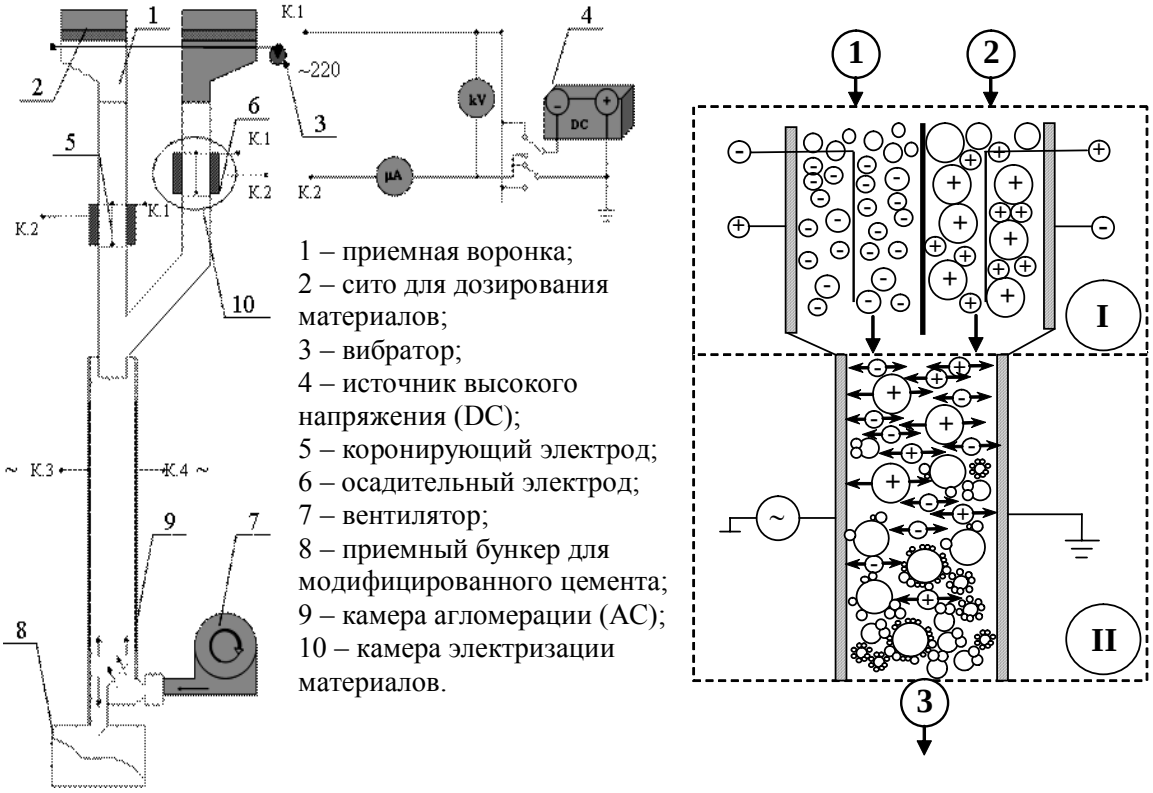


Рисунок 3 — Схема установки для поверхностного модифицирования композиционного цемента состава "портландцемент — микрокремнезем".

При соотношении $D_{host} >> d_{guest}$ (в частности, $D_{host}/d_{guest} \approx 10$) $N = \frac{4(D_{host} + d_{guest})^2}{d_{guest}^2}$.

Если принять средний размер частиц микрокремнезема d_{quest} =2 мкм, а портландцемента D_{host}=20 мкм, то массовая доля "гостевых" частиц согласно (1) составит 25,5%.

При перемешивании смеси материалов, состоящих из портландцемента (75%) и микрокремнезема (25%), содержание угловатых частиц неправильной формы уменьшается (рис. 4 д), что в еще большей мере проявляется для смеси материалов, обработанных в установке для поверхностного модифицирования (рис. 4 ж). При этом обнаружены укрупненные агрегаты размером до 100 мкм (рис. 5 а). По данным энергодисперсионной спектроскопии поверхность таких "сфероидов" (точка 1, рис. 5 б) представлена такими оксидами, % как SiO_2 (84,93); SO_3 (11,91); Al_2O_3 (1,85); MgO (0,84); K_2O (0,45), что характерно для состава микрокремнезема. Для сравнения частица на поверхности "сфероида" (точка 2) представлена таким набором оксидов, %: CaO (51,44); SiO_2 (37,31); Fe_2O_3 (4,21) SO_3 (2,24 %); Al_2O_3 (1,43); K_2O (3,07), который близок к химическому составу портландцемента.

Подвижность цементных паст состава "портландцемент — микрокремнезем — раствор суперпластификатора С-3 (1 % от массы вяжущего в пересчете на сухое вещество) оценивали по индексу текучести G, определяемому по формуле $G = F^2/50^2 - 1$, где F — средний диаметр расплыва смеси по Суттарду [21]. Установлено, что для цементной пасты состава ПЦ (210 г) — МК (70 г) — С-3 (2,8 г), В/В=0,32 индекс G составляет 1,1, в то время как для цементной пасты на основе модифицированного цемента величина G=1,1 достигается при водовяжущем отношении В/В=0,285 (на 11% меньше в сравнении с контрольным составом). Это обеспечивает повышение предела прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения на 37%.

Заключение. Современные бетоны — это больше, чем простая смесь цемента, воды и заполнителей. Это сложные многокомпонентные системы, включающие 5-10 различных химических и минеральных модификаторов, в том числе ультрадисперсные пуццолановые добавки (P-C. Aïtcin). Суммарная поверхность ингредиентов в составах таких бетонов достигает очень высокого значения, что предопределяет ведущую роль поверхностных явлений в процессах формирования их структуры и

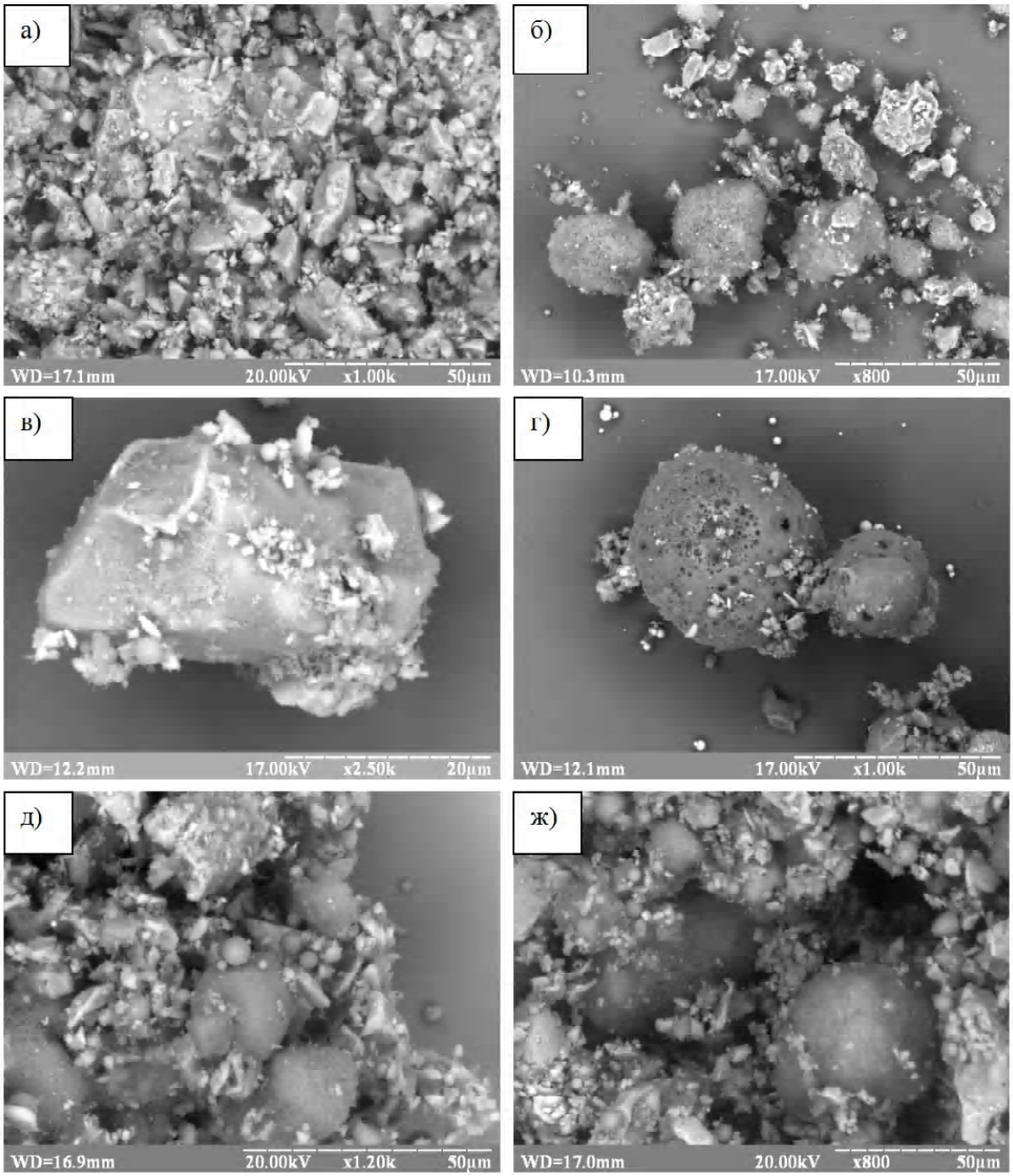


Рисунок 4 — СЭМ дисперсных порошков: а, в) портландцемент; б, г) микрокремнезем; д) механическая смесь портландцемент + микрокремнезем; ж) смесь портландцемент + микрокремнезем после поверхностного модифицирования.

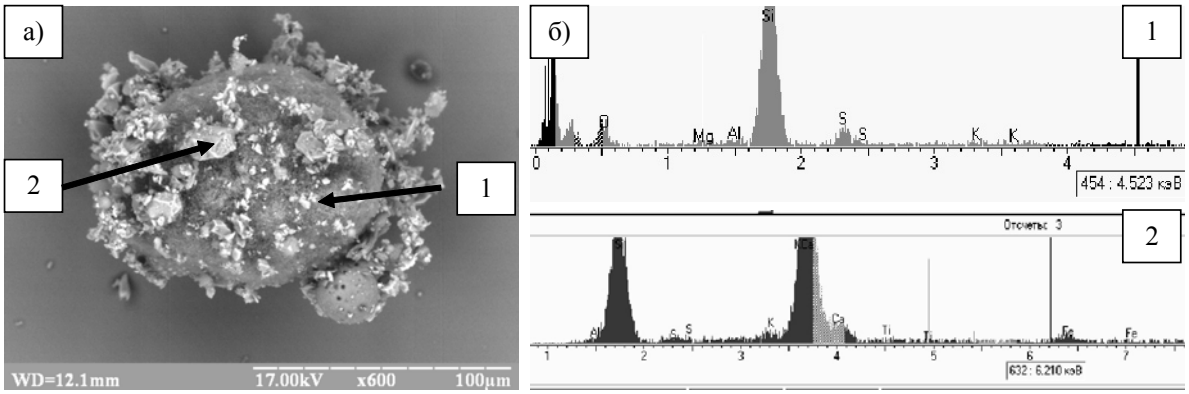


Рисунок 5 — СЭМ частицы модифицированного цемента (а) с энергодисперсионной спектроскопией (б).

свойств. В этой связи естественным является стремление исследователей разработать эффективные способы управления процессами структурообразования, в том числе с помощью электрофизических воздействий. Это направление, получившее научное обоснование в работах профессора В. А. Матвиенко и его школы, успешно развивается в Донбасской национальной академии строительства и архитектуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвиенко В.А. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин. — Макеевка: РИС, 1998. — 154 с.
2. Олофинский Н.Ф. Электрические методы обогащения / Олофинский Н.Ф. — [изд. 3-е, перераб. и доп.]. — М.: Недра, 1970. — 522 с.
3. Основы электрогазодинамики дисперсных систем / И.П. Верещагин, В.И. Левитов, Г.З. Мирзабекян, М.М. Пашин. — М.: Энергия, 1974. — 480 с.
4. Тэнэсеску Ф. Электростатика в технике / Ф. Тэнэсеску, Р. Крамарюк. — [пер. с рум.]. — М.: Энергия, 1980. — 296 с.
5. Zaichenko N. The effect of electrostatic activation parameters on the rheologic and strength properties of fine-grained concrete / N. Zaichenko, N. Golodenko, A. Khalyushev // J. of Civil Eng. and Manag. — 2007. — Vol. 13, No 3. — P. 237-244.
6. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders / J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R.N. Dave, R. Pfeffer // Powder Technology. — 2005. — Vol. 158. — P. 21-33.
7. Iwasaki T. Determination of optimum operating conditions based on energy requirements for particle coating in a dry process / T. Iwasaki, M. Satoh, T. Ito // Powder Technology. — 2002. — Vol. 123. — P. 105-113.
8. Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel — magnesium stearate mixtures / G. Thomas, Y. Ouabbas, P. Grosseau [at el] // Applied Surface Science. — 2009. — Vol. 255. — P. 7500-7507.
9. Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing / Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet [at el] // Powder Technology. — 2009. — Vol. 190. — P. 200-209.
10. 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 / I. Tanaka, N. Suzuki, Y. Ono, M. Koishi // Cem. Concr. Res. — 1999. — Vol. 29, No 4. — P. 553-560.
11. Fluidity of spherical cement and mechanism for creating high fluidity / I. Tanaka, N. Suzuki, Y. Ono, M. Koishi // Cem. Concr. Res. — 1998. — Vol. 28, No 1. — P. 63-74.
12. Tanaka I. 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 / I. Tanaka, M. Koishi, K. Shinohara // Cem. Concr. Res. — 2002. — Vol. 32, No 1. — P. 57-64.
13. Tanaka I. Evaluation of the wettability of spherical cement particles surface using penetration rate method / I. Tanaka, M. Koishi, K. Shinohara // Cem. Concr. Res. — 2002. — Vol. 32, No 7. — P. 1161-1168.
14. Зимон А.Д. Аутогезия сыпучих материалов / А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. — М.: Металлургия, 1978. — 288 с.
15. Bonen D. Characterization and pozzolanic properties of silica fume stored in an open pond / D. Bonen, K.H. Khayat // Cem. Concr. Res. — 1995. — Vol. 25, No 2. — P. 395-407.
16. High replacements of reactive pozzolan in blended cements: Microstructure and mechanical properties / N.Y. Mostafa, Q. Mohsen, S.A.S. El-Hemaly at el // Cem. Concr. Comp. — 2010. — Vol. 32. — P. 386-391.
17. Huber G. Electrostatically supported surface coating of solid particles in liquid nitrogen for use in Dry-Powder-Inhalers / G. Huber, K.-E. Wirth // Powder Technology. — 2003. — Vol. 134. — P. 181-192.

18. Electrical agglomeration of aerosol particles in an alternating electric field / J. Hautanen, M. Kilpelainen, E.I. Kauppinen [at el] // Aerosol Science and Technology. — 1995. — Vol. 22, No 2. — P. 181-189.
19. Submicron particle agglomeration by an electrostatic agglomerator / T. Watanabe, F. Tochikubo, Y. Koizumi [at el] / / J. of Electrostatics. — 1995. — Vol. 34. — P. 367-383.
20. An experimental investigation for agglomeration of aerosols in alternating electric field / J. Kildeso, V.K. Bhatia, L. Lind [at el] // Aerosol Science and Technology. — 1995. — Vol. 23, No 4. — P. 603-610.
21. Yamada K. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase / Yamada K., Ogawa S., Hanehara S // Cement and Concrete Research. — 31(2001) 3. — P. 375-383.

М. М. ЗАЙЧЕНКО, В. М. ГУБАР, В. Г. ВЕШНЕВСЬКА, О. К. ХАЛЮШЕВ

ЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА ТА АКТИВАЦІЙНІ ВПЛИВИ В ТЕХНОЛОГІЇ БЕТОНУ РОЗВИТОК НАУКОВОЇ ШКОЛИ В.А. МАТВІЄНКА В ДОННАБА

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Виконано аналіз способів активації бетонних сумішей або окремих компонентів у високовольтному електричному полі, теоретичні основи яких були розроблені професором В.А. Матвієнком. Показано, що способи активації бетонних сумішей на різних технологічних постах характеризуються низькою енергоємністю і забезпечують інтенсифікацію тверднення та зростання міцності бетону. При цьому активація відбувається в основному за рахунок ефектів електризації поверхні та поляризації подвійного електричного шару навколо дисперсних частинок. Науковою школою В.А. Матвієнка розроблено спосіб поверхневого модифікування портландцементу добавкою високодисперсного мікрокремнезему в пристрої, що включає камеру зарядження частинок в полі коронного розряду і камеру агломерування, в якій заряджені частинки осцилюють з різною частотою та амплітудою під впливом високовольтного змінного електричного поля. В результаті багаточисельних зіткнень між собою частинки агломеруються і набувають форми, близької до сферичної, що забезпечує підвищення рухливості цементних паст або зниження їх водопотреби.

електроактивація, зарядка частинок, агломерування, мікрокремнезем, портландцемент, "гостьові" частинки, "частинки-носії"

M. M. ZAICHENKO, V. M. GUBAR, V. G. VESHNEVSKAYA, O. K. KHALYUSHEV

THE ELECTRIC PHENOMENA AND ACTIVATING INFLUENCES IN THE TECHNOLOGY OF CONCRETE. DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC SCHOOL OF V.A. MATVIYENKO IN DNASA

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The analysis of methods of concrete mixtures activating or separate components in the high-voltage electric field, theoretical bases of which have been worked out by professor V.A. Matviyenko, has been fulfilled. It has been that shown the methods of activating of concrete mixtures on different technological posts are characterized with low power-capacity and provide intensification of hardening and increasing of concrete durability. In this case activating takes place mainly due to the effects surface of electrization of and polarization of double electric layer around dispersible particles. In the development of the scientific school by V.A. Matviyenko the method of the surface modification of Portland cement with additive of ultra dispersed micro silica has been worked out. The device for surface modification includes the chamber of particles charging in the field of corona digit and agglomerating chamber, in which the charged particles oscillate with different frequency and amplitude under the action of high-voltage AC electric-field. As a result of plural collisions between lash other particles are agglomerated and take a shape, near to spherical, that provides the mobility of cement pastes increasing or decline of their water consummation decreasing.

electric activation, charging of particles, agglomeration, micro silica, Portland cement, "guest" particles, "host particles"

Зайченко Микола Михайлович — доктор технічних наук, професор 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.

Вешневська Вікторія Геннадіївна — 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.
Халюшев Олександр Каюмович — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дрібнозернисті бетони на основі композиційних цементів.

Зайченко Николай Михайлович — доктор технических наук, профессор 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.
Вешневская Виктория Геннадиевна — 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.
Халюшев Александр Каюмович — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: мелкозернистые бетоны на основе композиционных цементов.

Zaichenko Mykola Mykolayovych — doctor of Engineering sciences, professor of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Engineering and Architecture Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-durable and especially high-durable concretes on the base of physical- and chemical modified dispersed concrete components.
Gubar Victor Mykolayovych — is PhD, assistant professor of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Engineering and Architecture Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: Portland cement concretes with fillers of waste products.
Vechnevska Victoriay Genadievna — candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: portland cement concretes with aggregates of waste products.
Khaljushcv Olexandcr Kajumovych — assistant of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: activity fine-grained concretes on the basis of composized cements.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 625.85.620

В. А. ЗОЛОТАРЕВ
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

О РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ АСФАЛЬТОПОЛИМЕРБЕТОНОВ

Рассмотрен исторический аспект использования дифференцированных значений модулей упругости асфальтобетонов. Показана целесообразность такого подхода к асфальтополимербетонам. С этой целью предложена система расчетных кратковременных модулей упругости асфальтополимербетонов разных гранулометрических типов на битумополимерных вяжущих, нормируемых государственным стандартом Украины. Результаты исследований зависимостей модулей упругости асфальтополимербетонов от содержания в них щебня и марки битума, модифицированного полимером (при оптимальном его содержании), свидетельствует о необходимости изменения включенных в ВБН В.2.3-218-186-2004, расчетных значений модулей упругости асфальтополимербетонов.

битумы, модифицированные полимерами, асфальтополимербетон, кратковременные модули упругости

Главным критерием прочности дорожных одежд нежесткого типа, начиная с 60-х годов прошедшего столетия, является их сопротивление упругому прогибу дорожной конструкции [1, 2]. Этот критерий в 1972 году был положен в основу "Инструкции по проектированию дорожных одежд нежесткого типа" ВСН 46-72.

Практическое использование такого критерия требовало знаний модулей упругости грунтов и материалов. В связи с фактической неизученностью модулей упругости асфальтобетонов и их зависимости от минерального состава, марки битума и условий деформирования до 1983 года при проектировании дорожных одежд использовали обобщенное значение модулей упругости горячих асфальтобетонов для верхнего слоя (10^3 МПа при 20^0 С) и нижнего слоя (8×10^2 МПа при 20^0 С). При этом условия работы асфальтобетона в дорожной одежде учитывали путем введения коэффициентов запаса. В работе [3] было предложено дифференцировать значения модулей упругости по крупности горячих асфальтобетонов: крупно-, средне- и мелкозернистых.

Исследованиями, выполненными кафедрой дорожно-строительных материалов ХАДИ в 70-х годах было доказано, что модули упругости асфальтобетонов существенно зависят от пенетрации и типа битума, которые в них используются, а также от гранулометрических типов асфальтобетонов. С учетом этого было предложено учесть такие особенности при расчете конструкций нежестких дорожных одежд. Эта идея была поддержана специалистами по проектированию дорожных одежд. Первые предложения, касающиеся расчетных значений модулей упругости и прочности при изгибе асфальтобетонов типа А, Б, В, Г на битумах БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300 при температурах 0, 10, 20^0 С, были опубликованы в 1977 году в коллективной работе [4].

Новая инструкция по проектированию нежестких дорожных одежд была введена в действие в 1984 г. [5]. В ней впервые учтены индивидуальные модули упругости асфальтобетонов на битумах всех пяти марок, которые использовались тогда в Советском Союзе.

Однако гранулометрические составы асфальтобетонов не были учтены в достаточной мере: было предложено при использовании асфальтобетонов с большим содержанием щебня (50-65%) типа А увеличивать значения их модулей упругости по сравнению с табличными значениями для типа Б с 35-50% щебня на 20%, а асфальтобетонов типа В (20- 35% щебня) и песчаных типов Г и Д уменьшать

© В. А. Золотарев, 2010

на 20%. Такая рекомендация не отвечала действительности, т.к. асфальтобетоны типа А имеют модули упругости при изгибе несколько меньшие, чем асфальтобетоны типа Б (и часто даже типа В) [6].

Принимая во внимание опыт и экспериментальные данные, полученные в ХАДИ и КАДИ, в Украине была разработана Инструкция ИН 218 УССР 067-87 "Назначение составов асфальтобетонов для дорог разных категорий с учетом региональных климатических условий УССР". В эту Инструкцию, в отличие от аналогичной (первой) Инструкции 1979 года, был включен раздел "Конструирование и расчет дорожных одежд со слоями из асфальтобетона". В ней были приведены расчетные характеристики асфальтобетонов разных типов на битумах 5-ти марок. При этом были устранены недостатки ВСН 46-83 в отношении соотношения значений модулей упругости асфальтобетонов разных гранулометрических типов.

В 2004 году в Украине принят новый национальный технический документ ВБН В.2.3-218-186-2004 "Дорожнiй одяг нежорсткого типу", в котором излагается отредактированный коллективом авторов метод проектирования и расчета дорожных одежд, ранее изложенный в ВСН 46-83. Относительно расчетных характеристик асфальтобетонов в этом документе повторены те же просчеты, что и ВБН 46-83.

В ВБН В.2.3-218-186-2004 не включена дифференциация модулей по гранулометрическим типам асфальтобетонов, приведенная в ИН 218 УССР 067-87, повторены ошибки ВСН 46-83 относительно соотношения значений модулей упругости асфальтобетонов разных типов, допущено противоречие с ДСТУ Б В.2.7-119 относительно использования в верхних слоях крупнозернистых асфальтобетонов типа Б. Все эти недостатки устранены в ИН 218 УССР 067-87, которая приказом Министра строительства и эксплуатации дорог УССР была обязательной для проектирования, строительства автомобильных дорог с асфальтобетонными покрытиями. В Инструкцию включены коэффициенты усталости для асфальтобетонов четырех марок битума.

В ВБН В.2.3-218-186 сделана попытка учесть новые асфальтобетонные технологии и, в частности, дать расчетные характеристики асфальтополимербетонов — асфальтобетонов на битумах, модифицированных термопластами и термоэластопластами (табл. 1 и табл. 2)

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, свидетельствует о следующем. К 2005 году ни в Украине, ни в России не было предпринято ни одного исследования асфальтобетонов на основе термоэластопластов. Больше того, ни один термопласт в стране не применялся. Попытка внедрить французский термопласт EVA не удалась. Нормативные значения модулей не привязаны к гранулометрическим типам асфальтополимербетонов, тогда как данные [6, 7] свидетельствуют, что

Таблица 1 — Извлечение из ВБН В 2.3-218-186-2004

Материал	Марка вяжущего	Модуль упругости, МПа
Плотный полимерасфальтобетон	Термопласты	7000
	Термоэластопласты	5500
Плотный асфальтобетон I - II марки	БНД 40/60	6000

Таблица 2 — Извлечение из ВБН 2.3-218-186-2004

Материал	Марка битума	Расчетные значения кратковременного модуля упругости, МПа, при температуре покрытия в °С			
		10	20	30	40
	Термопласты	6000	4000	2700	1200
	Термоэластопласты	5000	3800	2500	1000
	БНД 40/60	4400	2600	1300	690

изменение типа асфальтобетона может привести к колебаниям модуля упругости при 20^0 С в пределах 40-50 . Не учтены марки битумов, модифицированных полимерами (ТУ УВ 2.7-24.1-03450778-198-2002). Следовательно, разработчики ВБН исходили из принципа, что марка БМП не влияет на модуль упругости асфальтополимербетона.

Принимая во внимание такие упущения, "Укравтодор" поручил кафедре ТДСМ ХНАДУ выполнить комплексные работы по установлению реологических свойств асфальтополимербетонов. Объектами исследования служили асфальтобетоны типа А, Б, В и Г на битумах, модифицированных полимерами типа СБС, марок БМП 40/60-56; БМП 60/90-52; БМП 90/130-52; БМП 130/200-47 и соответствующие асфальтобетоны на битумах близких марок.

Определение модулей упругости выполнены на вибростенде ХНАДУ — аналоге стенда (рис. 1) Центральной лаборатории дорог и мостов Франции [8].

Главным принципом определения модулей упругости в Европе и Украине является их соответствие линейной зоне вязкоупругости. Это обеспечивается установлением границы прямо пропорционального отношения усилий и деформаций. В испытаниях эта граница определялась по нормированному в пределах 5-10% отклонению от линейности (рис. 2). Схема напряженного состояния - вертикальная консольная балка, что устраняет смятие на опорах и возможность измерения очень малых относительных прогибов — около 2×10^{-5}. Температурный диапазон испытаний от 50 до минус 25^0 С, частота деформирования от 0,005 до 70 Гц. Получаемые в широком температурном диапазоне значения модулей дают большой массив данных, позволяющих объективно описать особенности реологического поведения различных типов асфальтобетонов на различных битумных вяжущих.

Для целей назначения нормативных значений модулей упругости принята базовая частота 1,57 Гц, что отвечает 0,1 с загружения прямоугольной нагрузкой, и температуры 0, 10, 20, 30, 40^0 С. Предполагаемые для включения в ВБН значения модулей упругости приведены в табл. 3.

Сравнение приведенных в табл. 2 и 3 значений модулей упругости свидетельствует о том, что только в одном случае модуль упругости асфальтополимербетона типа В на битуме, модифицированном 3% СБС Кратон Д-1101 (БМП 40/60-56), отвечает норме, заложенной в ВБН.

Во всех остальных случаях экспериментально полученные значения гораздо меньше. Для крайних случаев при температурах 10, 20, 30 и 40^0 С оно соответственно меньше в 3, 4, 7, 8 раз. Использование принятых в ВБН значений модулей упругости может привести к ощутимым ошибкам при назначении толщины верхнего слоя покрытия.

Например, если в расчете дорожной одежды при назначении толщины верхнего слоя из асфальтобетона типа А на БМП 130/200-47 для температуры 10^0 С будет использовано значение модуля 5000 МПа, то толщина слоя окажется заниженной почти в 2 раза. В меньшей мере это отразится на толщине слоев из асфальтобетонов на более вязких битумах, тем не менее, ошибка будет значительной. Принципиальным является то, что модули упругости асфальтобетонов и асфальтополимербетонов одинаковых гранулометрических составов на битумополимерах и битумах одной и той же марки

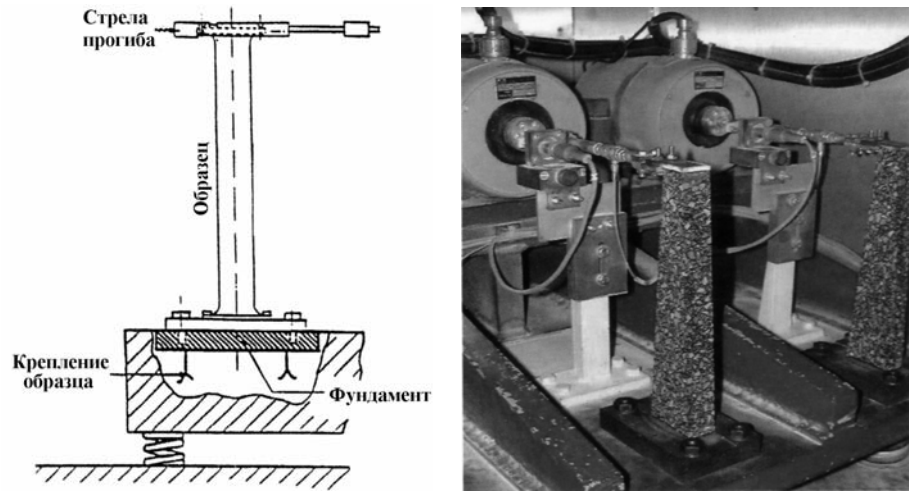


Рисунок 1 — Стандартизованный вибростенд Центральной лаборатории дорог и мостов Франции.

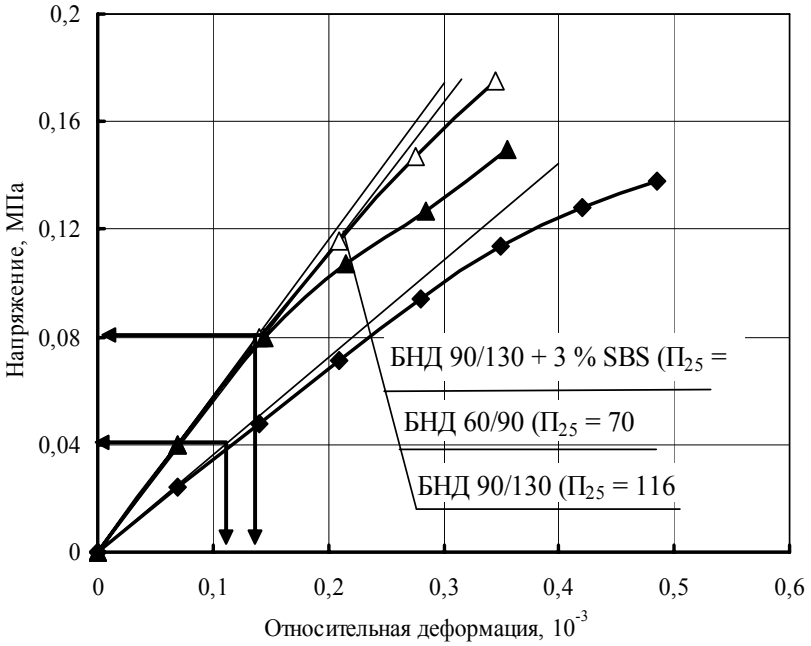


Рисунок 2 — Определение зоны линейной вязкоупругости асфальто- и асфальтополимербетонов:
◆ — на битуме, подлежащем модификации; △ — на модифицированном СБС битуме;
▲ — на доокисленном битуме с пенетрацией, близкой к пенетрации БМП.

Таблица 3 — Предлагаемые для включения в ВБН В.3-218.186-2004 расчетные значения модуля упругости

Материал	Марка БМП	Тип	Расчетные значения кратковременного модуля упругости *E*, МПа, при температуре покрытия, °С				
			0	+10	+20	+30	+40
Асфальто-полимербетон	БМП 40/60-56	А	5470	2870	1950	900	410
		Б	6000	3800	2300	1350	830
		В	6950	5000	2600	1460	720
		Г	6420	3800	2500	1210	570
	БМП 60/90-52	А	4650	2420	1530	640	290
		Б	5100	3200	1800	950	590
		В	5900	4210	2030	1030	510
		Г	5460	3200	1960	850	410
	БМП 90/130-49	А	4100	2040	1230	470	220
		Б	4500	2700	1450	700	450
		В	5210	3550	1640	760	390
		Г	4810	2700	1580	630	310
	БМП 130/200-47	А	3370	1660	930	340	160
		Б	3700	2200	1100	510	320
		В	4280	2900	1240	550	280
		Г	3960	2200	1200	460	220

по пенетрации практически одинаковы. Влияние полимера сказывается на прочности асфальтополимербетонов при высоких температурах. В случае использования идентичных по пенетрации битумополимеров и битумов прочность при температуре 50^0 С асфальтополимербетонов может быть на 20-25 выше, чем асфальтобетонов.

Заключение

1. Результаты исследований зависимостей модулей упругости асфальтополимербетонов от содержания в них щебня и марки битума, модифицированного полимером (при оптимальном его

содержании), свидетельствует о необходимости изменения включенных в ВБН В.2.3-218-186-2004, расчетных значений модулей упругости асфальтополимербетонов.

2. В виду отсутствия опыта применения битумов, модифицированных термопластами, и исследований механических свойств асфальтополимербетонов на таких вяжущих целесообразно исключить из ДБН рекомендации по значениям их расчетных модулей упругости.

3. Исходя из того, что рекомендуемые ВБН расчетные значения модулей упругости, следуя ВСН 46-83, не дифференцируют их по типам асфальтобетонов целесообразно заменить их нормативными значениями, которые включены в инструкцию ИН 218 УССР 067-87 "Назначение рациональных составов асфальтобетонов для дорог разных категорий с учетом региональных климатических условий" [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бируля А. К. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд автомобильных дорог. — М. Транспорт. — 1964. — 167 с.
2. Иванов Н. Н. Расчет и испытание нежестких дорожных одежд. — М.: Высшая школа. — 1971. — 99 с.
3. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд // Под ред. Н. Н. Иванова. — М. Транспорт. 1973. — 328 с.
4. Салль А. О. Расчетные характеристики асфальтобетонов применительно к ВСН 46-72 / А.О. Салль, В. А. Золотарев, Б. С. Радовский, Э. Б. Ильев // Автомобильные дороги № 5. — 1977.
5. Инструкция по проектированию дорожных одежд нежесткого типа ВСН 46-83. — М.: Транспорт. — 1985. — 157 с.
6. Золотарев В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов. // Харьков, Вища школа. — 1977. — 116 с.
7. Щербаков И. М. Исследование и учет структурно-механических характеристик асфальтобетона при назначении конструкций дорожных одежд (на примере УССР) // Автореф. дисс. на соиск.канд.техн.наук. Москва. — 1979. — 23с.
8. NF P 98-260-2 Mesure des caracterictiques rheologiques des m?langes hydrocarbons. Partie 2: Determination du module complexe par flexion sinusoidale. 8 p.
9. Инструкция ИН 218 УССР 067-87 "Назначение рациональных составов асфальтобетонов для дорог разных категорий с учетом региональных климатических условий УССР". Миндорстрой УССР. — 1987. — 42 с.

В. О. ЗОЛОТАРЬОВ

ПРО РОЗРАХУНКОВІ ЗНАЧЕННЯ МОДУЛІВ ПРУЖНОСТІ АСФАЛЬТОПОЛІМЕРБЕТОНІВ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Розглянуто історичний аспект використання диференційних значень модулів пружності асфальтобетонів. Показано доцільність такого підходу до асфальтополімербетонів. У зв'язку з цим запропонована система розрахункових короткотермінових модулів пружності асфальтополімербетонів різних гранулометричних типів на бітумополімерних в'яжучих, нормуємих державним стандартом України. Результати досліджень залежностей модулів пружності асфальтополімербетонів від вмісту в них щебеню і марки бітуму, модифікованого полімером (при оптимальному його вмісті), свідчить про необхідність зміни включених до ВБН В.2.3-218-186-2004 розрахункових значень модулів пружності асфальтополімербетонів.

бітуми, модифіковані полімерами, асфальтополімербетон, короткотермінові модулі пружності

V. O. ZOLOTARYOV

ABOUT THE CALCULATION VALUES OF THE MODULES OF RESILIENCY OF ASPHALTPOLYMERCONCRETES

Kharkov National Automobile Road University

The historical aspect of using of the differentiated values of the modules of resiliency of bituminous concretes is considered. The expedience of such approach to asphaltpolymerconcretes was given. The system of the calculated brief modules of asphaltpolymerconcretes resiliency of different granulated on bituminous polymer astringents standardized by the of Ukraine. The results of researches of the modules dependences of asphaltpolymerconcretes elasticity on contents in them of crushed stone and bitumen brand, modified with polymer (at its optimum content), testifies to the change necessity included int VBN V.2.3-218-186-2004, calculation values of the elasticity modules of resiliency of asphaltpolymerconcretes.

bitumen, modified polymers, asphaltpolymerconcretes, brief modules of resiliency

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'яжучих і бетонів на їх основі.

Золотарев Виктор Александрович — д.т.н., профессор, заведующий кафедрой 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

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.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.19; 677.522

П. В. КРИВЕНКО, О. Н. ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ, А. Г. ГЕЛЕВЕРА, Ю. В. ФЕДОРЕНКО
НИИВМ Киевского национального университета строительства и архитектуры

УПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЕЙ "ЩЁЛОЧЬ — ЩЁЛОЧНО-РЕАКЦИОННЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ" В БЕТОНАХ

На модельных системах изучены процессы структурообразования, протекающие в контактной зоне "цементный камень заполнитель". Установлено, что в зависимости от содержания в цементе и заполнителе 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 гидроалюмосиликатные соединения. Это тормозит внутреннюю коррозию бетона и обеспечивает его высокую долговечность даже при использовании щелочно-активированных цементов и щелочно-реакционных заполнителей. Продемонстрирована результативность введения в композиции на основе щелочных вяжущих систем активного глинозема в виде метакаолина и золы-уноса, что позволяет эффективно управлять структурообразованием в контактной зоне "цементный камень щелочно-реакционный заполнитель", снижая деформации расширения до безопасного уровня или полностью их устраняя.

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

Введение. На сегодня бетон остается главным конструкционным строительным материалом — и сейчас, и в обозримом будущем. Наука и технология цемента и бетона интенсивно развиваются, что позволяет реально изготавливать конструкции из бетонов с прочностью 150 МПа и более. Однако стандартно определяемая прочность еще не достаточный фактор. Главный показатель в строительстве — долговечность. Сейчас нормативный срок службы жилых зданий возрос до 125...150 лет. И все же опасность изготовления и применения недолговечных материалов и конструкций существует, о чем свидетельствуют нередкие случаи аварий зданий и сооружений.

Одной из малоизученных и "скрытых" причин снижения долговечности бетонов является их внутренняя (щелочная) коррозия, исследованию которой и посвящена настоящая работа, конечная цель которой состоит в разработке способов управления реакцией "щелочь — кремниевая кислота" и технологических рекомендаций по предотвращению этой коррозии для обеспечения нормативной долговечности зданий и сооружений.

Считается, что внутренняя коррозия возникает в результате химического взаимодействия щелочей Na_2O и K_2O цементов с аморфным кремнеземом, присутствующим в зернах заполнителей — песке, гравии, щебне. Реагировать со щелочами может не только аморфный кремнезем, но и некоторые разновидности микрокристаллического кварца, в особенности кварца с нарушенной регулярностью. Сложность проблемы определяется медленностью процессов этого вида коррозии, когда ее признаки появляются через месяцы, а в большинстве случаев и через годы эксплуатации сооружений [1, 2].

Щелочь может поступать в бетон за счет использования цементов с повышенным содержанием оксидов натрия и калия (до 1...2% по Na_2O-эквиваленту). Количество щелочей в бетоне может увеличиваться вследствие применения химических, минеральных и органоминеральных добавок, содержащих щёлочи. Щёлочи могут поступать также извне, например, с морской водой или размораживающими средствами [3]. Кроме того, 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% [4, 5]. Необходимость таких исследований продиктована все более широким

© П. В. Кривенко, О. Н. Петропавловский, А. Г. Гелевера, Ю. В. Федоренко, 2010

использованием щелочных цементов и бетонов на их основе и разработкой национальных стандартов на них.

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

— портландцемент обычный М400 (ПЦ II/А-Ш) (Na_2O-эквивалент— 0,22%);
— портландцемент М400 (ПЦ II/А-Ш) с повышенным содержанием Na_0O — 1,3%;
— шлакощелочной цемент ЩЦЕМ I с содержанием Na_2O — 2,5%;
— щелочной шлакопортландцемент ЩЦЕМ IV с содержанием Na_2O — 2,5%.
— щелочной пуццолановый цемент ЩЦЕМ III-З с содержанием Na_2O — 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 днепровский речной кварцевый песок с $М_к$ = 1,2.

В качестве Na_2O-эквивалента использовалась сода кальцинированная безводная и метасиликат натрия, которые вводились в состав цемента в сухом виде при совместном помоле компонентов.

В качестве активной минеральной добавки использовались метакаолин, зола уноса, микрокремнезем.

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

Образцы изготовлялись 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" — 1:2,5. 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 ($t = 70^0$ С, W = 100%) [6] с испытанием через 14 и 28 суток.

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

Результаты исследований

В соответствии с ускоренной методикой [6], 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 принимать меры 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).

В настоящих исследованиях учтены следующие факторы, влияющие на "внутреннюю коррозию" бетона: вид заполнителя; размер частиц заполнителя; количество щелочи и вида щелочного компонента; тип цемента; тип модифицирующей активной добавки и ее количество. Рассмотрено как отдельное влияние факторов, так и их сочетание.

Таблица 1 — Состав заполнителей

Тип	Химический состав %										Модуль кислотности, $М_к$	Содержание стеклофазы, %
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	др.		
Оливиновая порода	44,99	15,56	2,25	–	10,53	10,42	8,98	2,42	2,4	0,10	3,06	5-7
Базальтовая порода	50,42	12,47	2,48	9,45	8,5	9,34	5,74	2,22	0,92	–	4,17	17-19
Андезитовая порода	54,16	18,03	0,43	9,39		8,57	4,65	1,06	2,06	–	5,46	39-41

Для предварительной ориентировочной проверки реакционности заполнителей было выполнено определение размеров кристаллитов кварца, присутствующих в заполнителях. Определение выполнялось по трем характерным пикам кварца: d = 0,426(8); 0,334(10); 0,182(6) нм. Результаты представлены на рис. 1. Известно [6], что чем меньший размер кристаллитов, тем более высокой может быть их растворимость, а значит и реакционность. Таким образом, исходя из размеров кристаллов кварца в породах, их за реакционностью можно выстроить в ряду: андезитовая порода (65,7 нм) базальтовая порода (114,1 нм) оливиновая порода (124,8 нм).

Для уменьшения влияния деструктивных процессов в контактной зоне в состав цементов вводился метакаолин в количестве 15%.

Как видно из рис. 2, наличие в обычном портландцементе допустимого количества щелочи ($Na_2O \leq 0,6\%$) не является опасным. В соответствии с базовым измерением, расширение вообще отсутствует во всех образцах. Необходимости использования технологических приемов или введения регулирующих добавок нет.

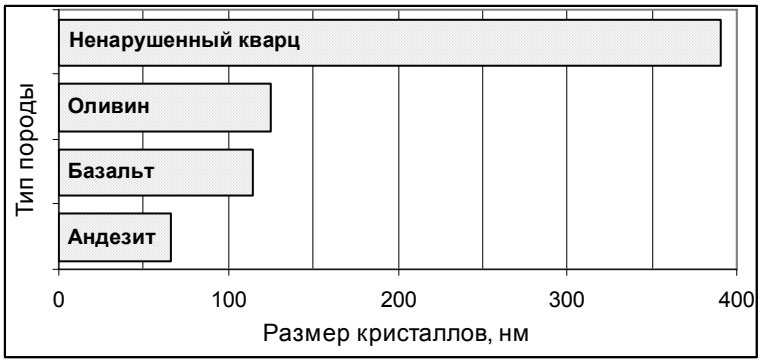


Рисунок 1 — Размеры кристаллов кварца в разных породах.

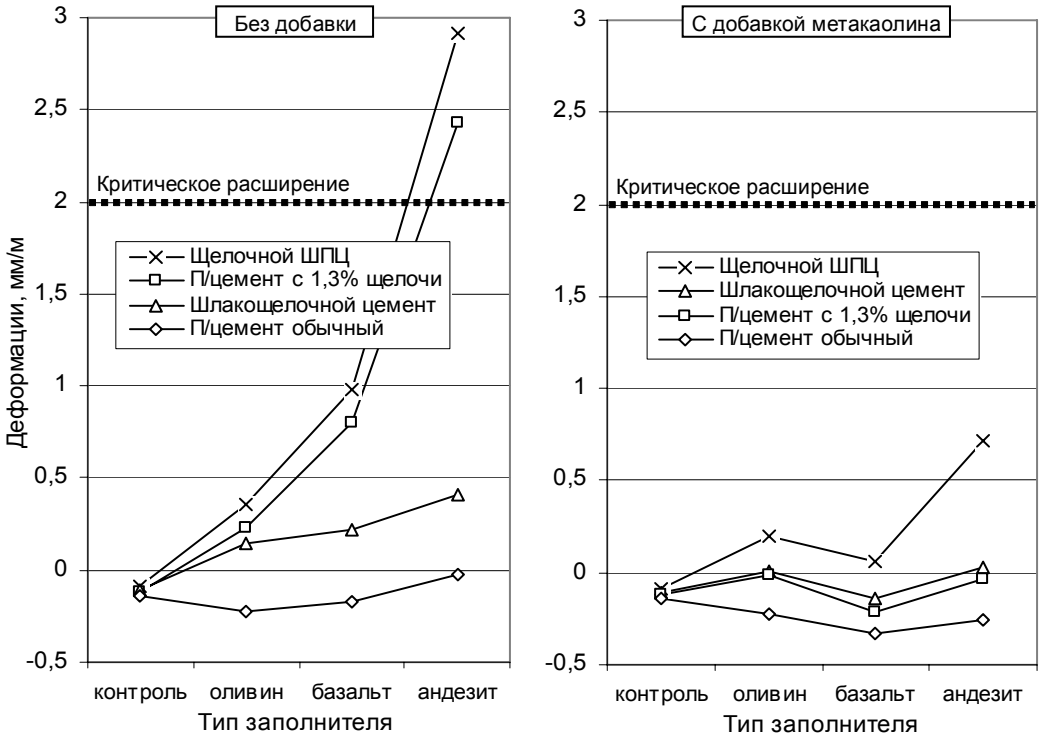


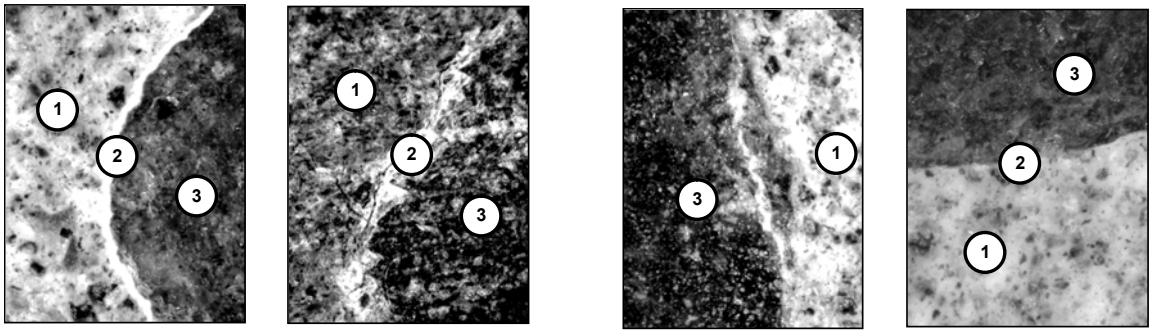
Рисунок 2 — Влияние вида заполнителя и добавки метакаолина на деформации образцов бетона. Условия твердения — 28 суток непрерывной ТВО при t = 70^0 С и W = 100%.

Увеличение присутствия в портландцементе Na_2O до 1,3% (рис. 2) 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 микрофотографиях явственно видны продукты коррозии в контактной зоне (рис.3, а, б, в). Расширение всех остальных составов является допустимым.

Использование шлакощелочного цемента не несет серьезных рисков — расширение во всех случаях составляет 0,15...0,41 мм/м, что не является опасным (рис. 2).

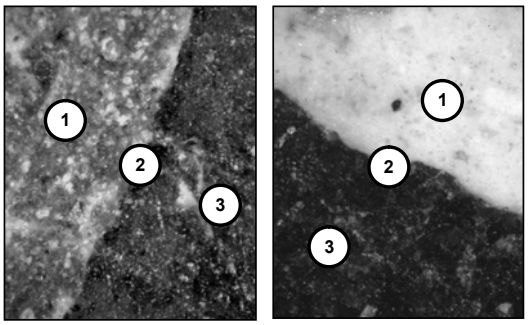
А вот при использовании щелочного шлакопортландцемента (как и при использовании портландцемента с Na_2O = 1,3%) снова максимальное и недопустимое расширение продемонстрировал состав на андезитовой породе — 2,911 мм/м (рис. 2).

Введение добавки метакаолина во всех случаях снижает деформации расширения до безопасного уровня независимо от вида вяжущего и типа заполнителя (рис. 2). Контактная зона чистая, без следов коррозии (рис.3, г, рис.4-5, б). Это может быть объяснено тем, что в присутствии активного Al_2O_3 и в присутствии сильнощелочной среды в контактной зоне создаются условия для синтеза щелочных цеолитоподобных гидроалюмосиликатов, представленных общей формулой $Na_2O\ Al_2O_3\ mSiO_2\ nH_2O$.



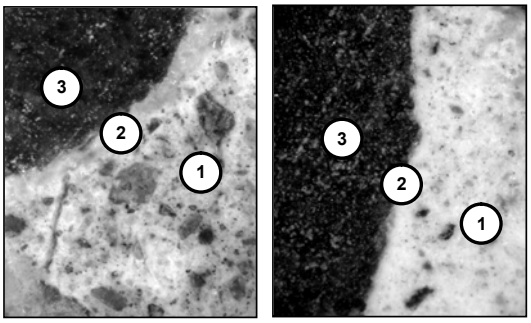
а) *б*) *в*) *г*)

Рисунок 3 — Состояние контактной зоны "андезит цементный камень" при использовании портландцемента с повышенным содержанием Na_2O — 1,3%: а, б, в) без добавки; а) коррозия в зоне контакта; б) коррозия и микротрещины в зоне контакта и цементном камне; в) разрушенное реакцией проблемное зерно заполнителя; г) с добавкой метакаолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный; увеличение ×500.



а) *б*)

Рисунок 4 — Состояние контактной зоны "андезит цементный камень" при использовании шлако-щелочного цемента с содержанием Na_2O — 2,5%: а) без добавки; б) с добавкой метакаолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный; увеличение ×500.



а) *б*)

Рисунок 5 — Состояние контактной зоны "андезит цементный камень" при использовании щелочного шлакопортланд-цемента с содержанием Na_2O — 2,5%: а) без добавки; б) с добавкой метакаолина; 1 — цементный камень; 2 — контактная зона; 3 — заполнитель реакционный; увеличение ×500.

В случае использования шлакощелочного цемента в шлаке, наряду с аморфным SiO_2, содержится также и активный Al_2O_3, что и объясняет относительно невысокие деформации расширения.

В ходе исследований была проверена чувствительность проблемных заполнителей к щелочной реакции в зависимости от размера их зерен. Результаты представлены на рис. 6. Наибольшую чувствительность к щелочи продемонстрировали частицы размером 1,25...5 мм.

Влияние типа щелочного компонента на деформации расширения проиллюстрировано на рис. 7. Как видно из рисунка, составы на метасиликате натрия демонстрируют несколько более низкие показатели расширения по сравнению с составами на соде. Возможно, причиной служит присутствие активного SiO_2 в метасиликате, способного уже на ранних стадиях гидратации частично связать свободный кальций цемента, что приводит к образованию недостаточно плотной полупроницаемой мембраны из CSH-геля и уменьшению количества геля силиката натрия в зоне контакта "цементный камень — щелочно-реакционный заполнитель".

С использованием полнофакторного эксперимента исследовано влияние количества добавки метакаолина и количества щелочи на интенсивность протекания реакции "щелочь — кремниевая кислота". В качестве математической модели эксперимента получено адекватное уравнение регрессии. Результаты представлены на рис. 8. Как следует из рисунка, увеличение в бетоне количества щелочи и уменьшение количества добавки метакаолина пропорционально росту деформаций расширения, т.е. развитию деградации контактной зоны. Если, исходя из рекомендаций [6], принять безопасным расширение до 1,5 мм/м, то, при наиболее типичном расходе в щелочных вяжущих системах 2,5...4% по Na_2O, достаточным будет ввести 7...10% добавки метакаолина.

Исследовано также влияние типа активной модифицирующей добавки на развитие реакции в контактной зоне. Результаты представлены в табл. 2.

Сравнение деформаций расширения щелочного шлакопортланцемента и щелочного пуццоланового цемента с золой унос указывает на большую эффективность золы ТЭЦ. Это может быть объяснено более высоким содержанием в стеклофазе последней активного алюминия по сравнению со стелофазой шлака (табл. 3).

Кроме того, сравнивая эффективность добавок с активным Al_2O_3 и добавок с активным SiO_2, следует признать более чем в два раза большую эффективность первых. Так, согласно [7], если 1 г метакаолина связывает около 1000 мг (1 г) извести, то ультратонкий микрокремнезем только 350...450 мг. По отношению к щелочам это разница еще большая.

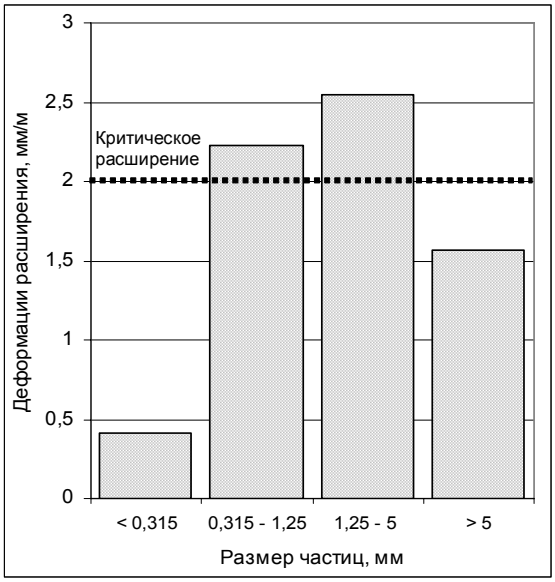


Рисунок 6 — Влияние размера частиц андезитового заполнителя на деформации расширения бетона: вяжущее – щелочной ШПЦ с Na_2O – 2,5%; условия твердения — 28 суток непрерывной ТВО при t = 70°С и W = 100%.

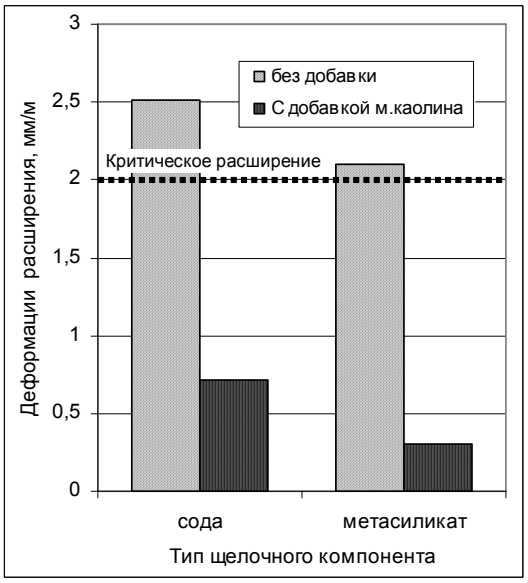


Рисунок 7 — Влияние типа щелочного компонента на деформации расширения бетона: вяжущее — щелочной ШПЦ с Na_2O — 2,5%; условия твердения - 28 суток непрерывной ТВО при t = 70° С и W = 100%; заполнитель — андезит.

Таблица 2 — Влияние состава стеклофазы разных цементов на реакцию ASR

Наличие добавки	Щелочной пуццолановый цемент		Щелочной шлакопортландцемент	
	Деформации расширения, мм/м, через, сут			
	14	28	14	28
Без добавки	0,31	0,42	2,40	2,52
С добавкой метакаолина	0,11	0,23	0,70	0,72

Таблица 3 — Содержание активных Al_2O_3 и SiO_2 в золе и шлаке

Зола уноса Ладыженской ГРЭС		Граншлак доменный Мариупольский	
Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
22…26	48…56	5,9…6,5	38…40

Проверка, например, эффективности добавок типа метакаолина, золы-уноса и микрокремнезема с точки зрения торможения процесса коррозии в контактной зоне "цементный камень — щелочно-реакционный заполнитель" позволила выстроить их в ряду следующим образом: метакаолин > зола-уноса > микрокремнезем.

Так как часть щелочи связывается метакаолином, прочность составов с добавками в стандартные сроки твердения может быть несколько ниже (на 5...8%), чем бездобавочных композиций. Со временем (через 3...6 месяцев) эта разница нивелируется за счет углубления процессов гидратации, синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция, а также синтеза цеолитоподобных и полевошпатных аналогов.

Вовлечение оксидов щелочных металлов в состав гидратных новообразований препятствует их свободной миграции к поверхности, что приводит, кроме того, и к уменьшению высолообразования на поверхности бетонных и железобетонных конструкций.

Схема реакции "щелочь кремниевая кислота" с "позитивным эффектом коррозии" в щелочном цементном камне представлена на рис. 9.

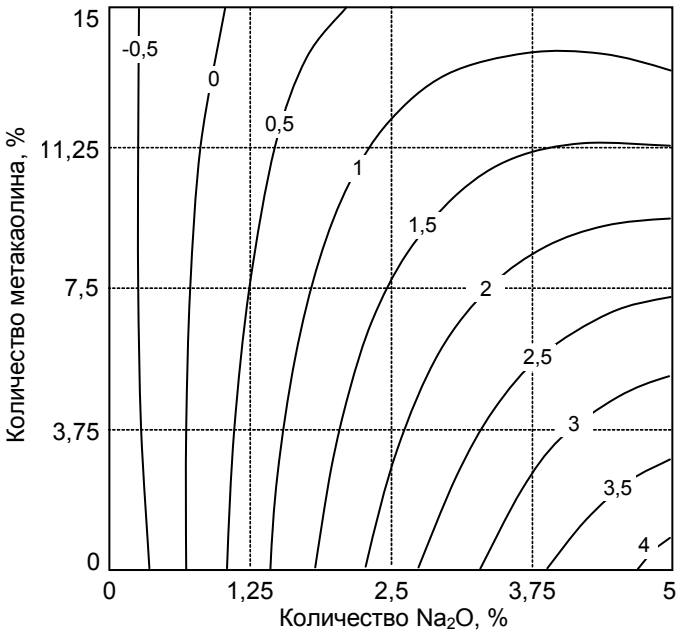


Рисунок 8 — Изолинии деформаций расширения, мм/м, в зависимости от количества добавки метакаолина и содержания щелочи в вяжущем: вяжущее – щелочной шлакопортландцемент 40:60 (клинкер:шлак); заполнитель – андезит.

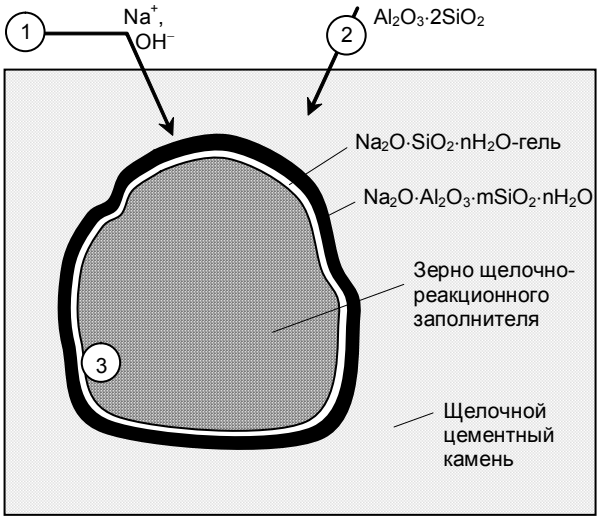


Рисунок 9 — Схема реакции "щелочь кремниевая кислота" с позитивным эффектом коррозии в щелочном цементном камне: 1 — диффузия ионов к месту реакции из раствора щелочного компонента; 2 — добавка метакаолина; 3 — ионный обмен и ионная реакция.

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

Из схемы (рис. 9) видно, что гель щелочного металла ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$-гель), который образуется в результате реакции щелочи с щелочно-реакционным заполнителем, является промежуточным веществом и расходным материалом для синтеза цеолитоподобной ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$) плотной, крепкой и непроницаемой обоймы вокруг заполнителя, которая прекращает последующее развитие деструктивной реакции.

Выводы. Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность использования щелочно-реакционных заполнителей в щелочно-активированных цементах и продемонстрирована результативность введения в композиции на основе щелочных вяжущих систем активного глинозема в виде метакаолина и золы уноса, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викторов А.М. Предотвращение щелочной коррозии увлажняемого бетона // Бетон и железобетон. — 1986. — №8. - С. 38-39.
2. Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Розенталь Н.К. Взаимодействие заполнителей бетона с щелочами цемента и добавок // Бетон и железобетон. — 1995. — №1. — С. 15-18.
3. Й.Штарк, Б.Вихт Долговечность бетона. — Киев: Оранта, 2004. — 301 с.
4. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. — К: Госстройиздат УССР, 1959. — 127 с.
5. 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, 2005, p.83-95.
6. Й.Штарк Щелочная коррозия бетона. — Киев: Оранта, 2010. — 166 с.
7. Захаров С.А. Преимущества применения высокоактивного метакаолина в бетонах и ССС // http://bssm.ru/library/articles/41/80/ ; http://geocon.com.ua/static.php?id=134.

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

УПРАВЛІННЯ РЕАКЦІЄЮ "ЛУГ – ЛУЖНО-РЕАКЦІЙНИЙ ЗАПОВНЮВАЧ" В БЕТОНАХ

НДІВМ 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 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 гідроалюмосилікатні сполуки. Це гальмує внутрішню корозію бетону і забезпечує його високу довговічність навіть при використанні лужно-активованих цементів і лужно-реакційних заповнювачів. Продемонстрована результативність введення в композиції на основі лужних в'яжучих систем активного глинозему в вигляді метакаоліну і золи-винесення, що дозволяє ефективно керувати структуроутворенням в контактній зоні "цементний камінь – лужно-реакційний заповнювач", знижуючи деформації розширення до безпечного рівня або повністю їх ліквідовуючи.

реакційний кремнезем заповнювачів, контактна зона, активний глинозем, лужні гидроалюмосилікати

P. V. KRIVENKO, O. M. PETROPAVLOVSKIY, O. G. GELEVERA, YU. V. FEDORENKO

CONTROLLING THE REACTION "ALKALI - ALKALI-REACTION AGGREGATE" IN CONCRETE

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

On the model systems processes of structurization, taking place in the contact zone "cement stone filler" have been. It is established that due to contents of components in cement and in the filler, capable actively to interact with alkali in presence of reactionary SiO2, processes, taking place while reaction "alkali filler", can be both destructive and structural. The last was stipulated of products of corrosion binding in alkaline of hydroalumosilicate compositions. It brakes internal corrosion of concrete and provides its high durability even while using of alkaline-activated cements and alkaline-reactionary fillers. It brakes internal corrosion of concrete and provides his high durability even when using alkaline-activated cements and alkaline-reactionary fillers. The effectiveness of introduction int the composition on the basis of the alkaline binding systems of active alumina as metakaolin and ash carrying away has been shown. It allows to run effectively structure formation in a contact area "cement stone – an alkaline-reactionary fillers", reducing deformations of expansion to the safe level or removing them entirely.

a reactionary silica of fillers, contact zone, active alumina, alkaline hydroalumosilicates

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 алюмосиликатного 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 відділу 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'яжучих 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 Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fundamental researches of regularities of exposing astringents properties 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 of astringents and concretes department 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 the new generation of alkaline cements and concretes on their basis.

Gelevera Olexander Grigorovysh — doctor of Engineering sciences, professor of "Technology of Building, Structures and Products" 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 post-graduate student of the Research Institute of astringents and materials of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests elaboration of methods of lasting enhancing of concretes alkaline-reactionary fillers.

УДК 666.772.1:698.9.03 + 691:620.197

П. В. КРИВЕНКО, С. Г. ГУЗИЙ, Н. А. МОХОРТ, А. М. ТРОПИНОВ
Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОЦЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЫМОВЫХ ТРУБ ОТ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

В последнее время для ремонта дымовых и вентиляционных труб все большее применение находят ремонтные составы на основе сухих цементных смесей российского и зарубежного производства, в т.ч. с использованием дорогостоящего глиноземистого цемента. Несмотря на достаточно высокие физико-механические и антикоррозионные свойства таких смесей, они в должной мере не обеспечивают достаточную защиту дымовых труб от повреждений. Как альтернатива выше приведенным композициям в статье рассмотрены защитные композиционные материалы антикоррозионного назначения, полученные на основе геоцементов. В результате промышленной апробации показано, что применение геоцементных композиций для антикоррозионной защиты внутренних поверхностей дымовых труб экологически и экономически целесообразно. Защитные свойства обеспечиваются за счет направленного формирования в структуре композиций цеолитоподобных новообразований типа фожазита, морденита и канкринита, стойких к агрессивному действию угольной кислоты и температуры. Данные композиции долговечны, способны сохранять антикоррозионные свойства более трех лет.

геоцемент, антикоррозионные покрытия, адгезионная прочность, кислотостойкость, термостойкость

Введение. Длительная эксплуатация дымовых труб, работающих в сложных условиях: при перепадах температуры, давления, влажности, агрессивном воздействии дымовых газов (CO_2, SO_2, NO_2), ветровых нагрузках и нагрузках от собственной массы, приводит к появлению и накоплению в них повреждений (фото 1).

При обследовании внутренней поверхности борова на перевале дымовой трубы Махаринецкого сахарного завода, находящегося в Винницкой области (фото 2, поз. а), были зафиксированы небольшие по площади очаги повреждения кирпича кладки и образование пустошовки из-за растворения конденсатом дымовых газов натриевого стекла, являющегося в растворе связующим. На отметке 25-30 м (фото 1, поз. а) внутренняя кладка дымовой трубы была повреждена вследствие науглероживания кирпича, приводящая к снижению газоплотности кладки.

Данные повреждения возникают по причине образования пароконденсата и угольной кислоты: теплоагрегат Махаринецкого сахарного завода работает на природном газе, а по данным [1] при горении (окислении) водородсодержащих компонентов в продуктах сгорания газа образуется до 90% водяных паров (рис. 1).

Поэтому одним из путей предотвращения конденсатообразования в дымовых трубах является тепловая изоляция дымовых труб и уменьшение паропроницаемости материала трубы [2]. Традиционно применяемые материалы для ремонта швов кирпичной кладки не обеспечивают долговременного эффекта из-за усадки вновь уложенного торкретбетона бетона и его слабой адгезии к кирпичу. Через короткий, двух-трехлетний срок, вновь возникают неплотности в ранее отремонтированных швах, что приводит к необходимости в дальнейшем более радикального и дорогостоящего ремонта, устройству обоймы усиления ствола трубы. Восстановление газоплотности футеровки методом нанесения на поверхность, контактирующую с дымовыми газами, торкретного покрытия из полимерсиликатбетона толщиной 30-40 мм, в случае работы теплоагрегатов на высокосернистом топливе, или

© П. В. Кривенко, С. Г. Гузий, Н. А. Мохорт, А. М. Тропинов, 2010

а) б)

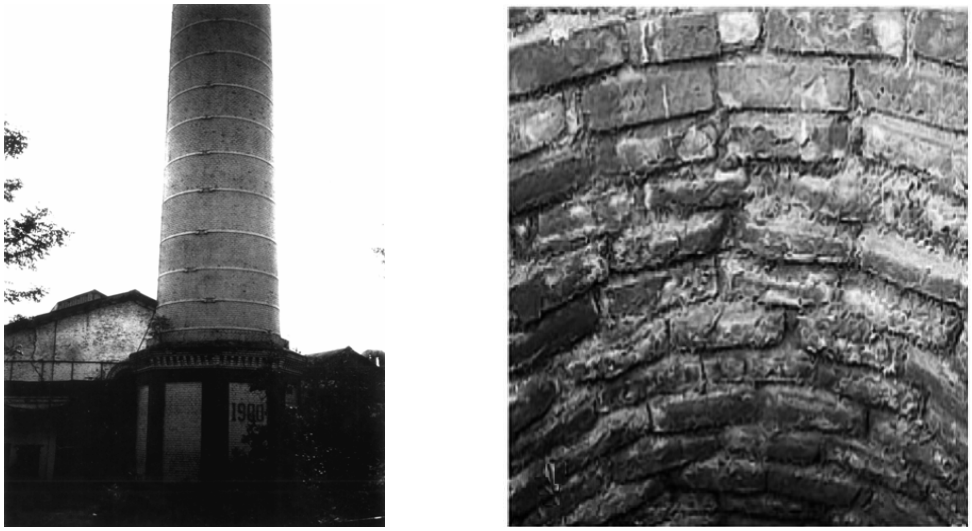


Фото 1 — Повреждения внутренней части футеровки дымовой трубы Махаринецкого сахарного завода по причине атмосферной и химической коррозии: а — внешний вид дымовой трубы; б — внутренние повреждения кирпичной кладки на отметке 25-30 м.

а) б)

Фото 2 — Проведение антикоррозионных работ в условиях Махаринецкого сахарного завода в сентябре 2007 года: а — нанесение защитного геоцементного покрытия; б — состояние покрытия после трех лет эксплуатации.

торкрета на цементном связующем при работе на газе, требующее останова теплоэнергетического оборудования сроком до нескольких месяцев, обеспечивает срок службы защиты не более 3-10 лет, в зависимости от режима эксплуатации трубы.

В последнее время для ремонта дымовых и вентиляционных труб все большее применение находят ремонтные составы на основе сухих цементных смесей российского и зарубежного производства, таких как БАРС, ЦМИД, Акватрон, ЭМАКО и др. [3], в т.ч. и с использованием дорогостоящего глиноземистого цемента.

Несмотря на достаточно высокие физико-механические и антикоррозионные свойства этих смесей, они в должной мере не обеспечивают достаточную защиту дымовых труб от повреждений. Поэтому как альтернатива выше приведенным композициям в данной статье будут рассмотрены защитные композиционные материалы антикоррозионного назначения, полученные на основе геоцементов, научные основы получения которых разработаны проф. Глуховским В.Д. и учениками

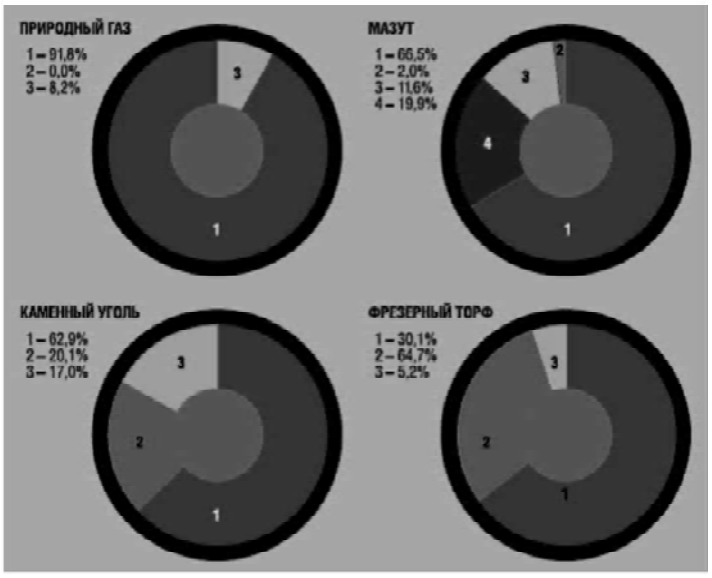


Рисунок 1 — Доля различных источников в водяном паре дымовых газов некоторых топлив: 1 — влага, образующаяся при горении водородсодержащих компонентов; 2 — влага, поступающая с топливом; 3 — влага воздуха, подаваемого в топку котла; 4 — влага, поступающая с форсуночным паром в случае сжигания жидкого топлива.

созданной им школы [4-12]. Отличительной особенностью искусственного камня на основе геоцементов является то, что основными структурообразующими фазами являются минералы, подобные природным неорганическим полимерам каркасной структуры (типа цеолитов и фельдшпатоидов), а дополнительными — низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция и магния слоистой структуры. Разработанная в НИИВМ технология направленного синтеза цеолитоподобных новообразований в составе продуктов твердения геоцементов предусматривает получение на начальном этапе цементирующей фазы в аморфизованном высокодисперсном состоянии, в котором щелочные соединения прочно связаны в водонерастворимые алюмосиликатные комплексы. В процессе отверждения в условиях обычных температур и давлений эти комплексы проявляют полимерные свойства и высокую адгезию к различным материалам [6]. Вещественный состав цеолитоподобных продуктов, в которых щелочь прочно связана в химических соединениях, описывается формулой $[Me((-SiO_2)_z\text{-}AlO_2\text{-})_n]^{-}mH_2O$, где z — 1,2,3; Me — катион K^+ или Na^+; n — степень поликонденсации. Отличительной особенностью геоцементов со структурной формулой $Na_2O(K_2O)\cdot Al_2O_3\cdot mSiO_2\cdot nH_2O$ является то, что изменяя соотношение основных оксидов SiO_2/Al_2O_3, $Na_2O(K_2O)/Al_2O_3$, варьируя количество молекул воды, вводя добавки модификаторы как неорганического, так и органического типа, можно получать материалы с различными свойствами, высокой долговечностью и областями использования.

Целью данной работы является исследование состояния внутренней поверхности дымовых труб на предмет атмосферной и химической коррозии и ремонт поврежденных участков антикоррозионными композициями на основе геоцементов.

Материалы и методы исследований

Для получения антикоррозионных композиций использовали геоцемент состава $Na_2O(K_2O)\cdot Al_2O_3\cdot mSiO_2\cdot nH_2O$ (по ТУ В В.2.7-16403272-001). В качестве наполнителей использовали молотый кварцевый песок и слюду; в качестве отвердителя — Са и Al-содержащие материалы.

Технологическую вязкость защитной композиции определяли по вискозиметру Суттарда, а физико-механические и специальные свойства определяли согласно действующим в Украине нормативно-техническим документам.

Экспериментальная часть

Перед выездом на объект, в лабораторных условиях провели предварительные исследования, направленные на определение состава геоцемента, количества наполнителя и отвердителя. Состав геоцемента для защитного антикоррозионного покрытия по кирпичным поверхностям принимали из следующих соображений: расчетную формулу предполагаемого в продуктах твердения натрий-

калиевого гидроалюмосиликата состава $(0,72Na_2O+0,28K_2O)\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot nH_2O$, характеризующейся наибольшей кислотостойкостью, выбирали при наибольшем соотношении оксидов SiO_2/Al_2O_3 равным 6, поскольку большее количество вводимого активного аморфного кремнезема не связывается в системе и ухудшает свойства искусственного камня.

Количество воды n изменяли в пределах 10-15, добиваясь консистенции вяжущего, позволяющего ввести не менее 70% (от веса вяжущего) наполнителей, что является практически нижней границей наполнения системы, при которой не происходит трещинообразование покрытия из-за усадочных деформаций. При этом водотвердое отношение в системе изменялось в пределах 0,34-0,49. В этих пределах возможно введение до 200% (от веса вяжущего) наполнителей при сохранении пастоподобной консистенции композиции (рис. 2), позволяющей наносить ее шпателем на кирпичную поверхность.

Расплыв разработанной композиции (по цилиндру Суттарда) находился в пределах 85 мм, что удовлетворяет требованиям к композициям такого класса, физико-механические свойства - прочность при сжатии в возрасте 3 и 7 суток и после термообработки при 60 и 200^0 С, составляли, соответственно, 7.5, 8.75 и 13 МПа; усадочных трещин не обнаружено.

Количество отвердителя составило 5 % от количества вяжущего, что позволило достигнуть жизнеспособности композиции в пределах 1 час — 1 час 20 мин. Время отверждения составило 3,5 часа. Оптимальное количество наполнителей — молотого песка 145% от массы геоцемента, слюды —7,5 % от массы геоцемента.

Ремонтные работы, направленные на восстановление поврежденной кирпичной кладки борова на перевале дымовой трубы Махаринецкого сахарного завода (Винницкая область), производили 15 сентября 2007 года (фото 2, поз. а). В результате проведения работ отмечено хорошую укрывистость и повышенную адгезию геоцементной защитной композиции к поврежденной поверхности кирпичной кладки. После трех лет эксплуатации дымовой трубы, вскрытия борова, не отмечено следов химической коррозии в защитном покрытии (фото 2, поз. б).

На наш взгляд, высокая стойкость защитной геоцементной композиции обусловлена высокой плотностью и составом продуктов твердения, представленных цеолитоподобными соединениями типа фожазита и морденита, а также кольматацией пор геоцемента за счет образования канкринита — $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot 2Na_2CO_3$ которые стойкие к агрессивному воздействию угольной кислоты, образующейся в результате сжигания газа и пароконденсата. Ведутся дальнейшие наблюдения за состоянием поверхности защитного покрытия на данном объекте.

Рисунок 2 — Отвержденная в естественных условиях геоцементная композиция оптимального состава.

Вывод

В результате промышленной апробации показано, что применение геоцементных композиций для антикоррозионной защиты внутренних поверхностей дымовых труб экологически и экономически целесообразно. Защитные свойства обеспечиваются за счет направленного формирования в структуре композиций цеолитоподобных новообразований типа фожазита, морденита и канкринита, стойких к агрессивному действию угольной кислоты. Данные композиции долговечны, способны сохранять антикоррозионные свойства более трех лет и сокращать на несколько порядков время, отведенное для ремонтно-восстановительных работ дымовых труб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д.А. Хворенков, О.И. Варфоломеева К вопросу о конденсатообразовании в дымовых трубах котельных установок: [Электронный ресурс] // Журнал "С.О.К". — N8. — 2005.
2. Mokhort N.A., Voznyuk G.V. Resistance of protective geocement coatings in sulfur oxide (SO3) medium at the increased temperatures // Non-Traditional Cement&Concrete III. Proc. Of the Intern. Symp. Brno University of technology, Brno, June 10-12, 2008. — P. 477-486.
3. Рекомендации по использованию материалов серии Эмако для ремонта и реконструкции дымовых и вентиляционных дымовых труб: [Электронный ресурс] // germostroy@mail.ru
4. Щелочные и щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под общ. ред. проф. В.Д. Глуховского. — К.: Вища школа, 1979. — 232 с.
5. Кривенко П.В. Кислотостойкие материалы на основе щелочных алюмосиликатных связок: Автореф. дисс... канд. техн. наук: 05.23.05. — К., 1971. — 18 с.
6. Скурчинская Ж.В. Синтез аналогов природных минералов с целью получения искусственного камня: Автореф. дисс... канд.техн.наук: 05.23.05. — Львов, 1973. — 24 с.
7. Щелочные алюмосиликатные полимеры / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, О.А. Бродко, Г.В. Желудков // Тез. докл. III Междунар. научн. конф. "Материалы для строительных конструкций". ICMB'94. — Днепропетровск. — 1994. — С. 13.
8. Skurchinskaya J.V. Progress in Alkaline cements// Proceed. of the First Infern. Conf. Alkaline cements and concretes. — Kiev: VIPOL Stock Company, 1994. — Vol. I. — P. 271-298.
9. Кривенко П.В., Гузій С.Г., Карась Д.В. Моделювання складу антикорозійного покриття для захисту бетонних конструкцій від агресивних факторів // Сучасні будівельні матеріали: Вісник ДДАБА. — Макіївка: ДДАБА. — 2009. — №1(75). — С. 157-164.
10. Кривенко П.В., Гузій С.Г., Карась Д.В. Оптимізація складу геоцементу в системі "Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O", призначеного для створення ефективних антикорозійних покриттів по бетону // Вісник ОДАБА. — О.: Зовнішрекламсервіс. — №38. — 2010. — С. 380-388.
11. Кривенко П.В., Гузий С.Г. Мохорт Н.А. Оптимизация составов геоцементной матрицы и коррозионностойких покрытий на ее основе для неметаллических и металлических строительных конструкцій // Науковий вісник Луганського національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. — Луганськ: Видавництво ЛНАУ, 2010. — Випуск 14. — С. 313-326.
12. Кривенко П.В., Гузій С.Г., Карась Д.В. Проблеми захисту бетонів від дії сульфатних середовищ // Збірник Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. — 2010. — №35. — С. 63-69.

П. В. КРИВЕНКО, С. Г. ГУЗІЙ, М. О. МОХОРТ, А. М. ТРОПИНОВ

ДОСВІД ВИКОРИСТАННЯ ГЕОЦЕМЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВНУТРІШНІХ ПОВЕРХОНЬ ДИМОВИХ ТРУБ ВІД АГРЕСИВНОГО ВПЛИВУ ДИМОВИХ ГАЗІВ

Київський національний університет будівництва і архітектури

В останній час для ремонту димових і вентиляційних труб все більше використання знаходять ремонтні склади на основі сухих цементних сумішей російського та іноземного виробництва, в т.ч. з використанням вартісного глиноземного цементу. Незважаючи на достатньо високі фізико-механічні та антикорозійні властивості таких сумішей, вони в достатній мірі не забезпечують надійний захист димових труб від пошкоджень. Як альтернатива вище наведеним композиціям в статті розглянуто захисні композиційні матеріали антикорозійного призначення, що одержані на основі геоцементів. В результаті промислової апробації показано, що використання геоцементних композицій для антикорозійного захисту внутрішніх поверхонь димових труб екологічно та економічно є доцільним. Захисні властивості забезпечуються за рахунок направленого формування в структурі композицій цеолітоподібних новоутворень типу фожазіту, морденту та канкриніту, стійких до дії вугільної кислоти та температури. Дані композиції довговічні та спроможні зберігати антикорозійні властивості більше трьох років.

геоцемент, антикорозійні покриття, адгезійна міцність, кислотостійкість, термостійкість

P. V. KRIVENKO, S. G. GUZIY, M. A. MOKHORT , O. M. TROPINOV

EXPERIENCE OF APPLICATION OF GEOCEMENT COVERAGES FOR PROTECTION OF INTERNAL SURFACES OF FLUES

Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

Lately for flues and vent pipes repairing all repairing compositions on the basis of dry cement mixtures of the Russian and foreign production find the greater application, including expensive alumina cement using. In spite of high enough of physical-mechanical and anticorrosion properties of such mixtures, they do not provide properly the sufficient protection of flues from damages. As an alternative the protective anticorrosion composite materials on the basis of geocements are considered in the article. As a result of industrial approbation it is shown, that application of geocement compositions for anticorrosive protection of internal surfaces of chimneys ecologically and economically expediently. Protective properties are provided at the expence of formation in the structure of compositions zeolite new formation of faujasite type, mordenite and kankrinite, proof to aggressive action of a coal acid and temperature. The given compositions are lasting are, capable to keep anticorrosive properties for more than 3 years.

geocement, anticorrosive covering, adhesive strength, acid resistance, heat stability

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.

Гузій Сергій Григорович — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу в'яжучих та бетонів Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: лужні та лужньо-земельні в'яжучі системи та захисні покриття на їх основі.

Тропінов Олександр Михайлович — кандидат технічних наук, доцент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: жаростійкі матеріали.

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.

Гузий Сергей Григорьевич — кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела вяжущих и бетонов Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: щелочные и щелочно-земельные вяжущие системы и защитные покрытия на их основе.

Тропинов Александр Михайлович — кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: жаростойкие материалы.

Krivenko Pavlo Vasil'evych — doctor of Engineering sciences, professor, director of the Research Institute of astringents and materials of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fundamental researches of regularities of exposing astringents properties 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.

Guziy Sergey Grigorjevich — candidate of Engineering sciences, the senior research fellow of the "Astringents and Concrete" Chair of State Scientific Research Institute of Astringents and Materials named after V.D. Glukhovskogo. Scientific interests: alkaline and alkaline-ground astringents systems and materials on their basis.

Tropinov Olexandr Mykhaylovych — candidate of Engineering sciences, the senior lecturer of building materials faculty of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat resisting materials.

УДК 625. 855. 3

М. К. ПАКТЕР[a], В. И. БРАТЧУН[a], О. Н. НАРИЖНАЯ[b], Д. В. ГУЛЯК[a], В. Л. БЕСПАЛОВ[a]
[a]Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [b]ГП "Украинский государственный научно - исследовательский институт пластических масс"

ФИЗИКО-ХИМИЯ СТАРЕНИЯ ДЕГТЕВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при старении каменноугольных дорожных дегтей (КДД) в составе дегтевяжущих веществ под действием кислорода воздуха, температуры и ультрафиолетового облучения в КДД существенно меняется групповой состав; в каменноугольных вяжущих остается значительно меньше γ-фракции, которая испаряется и подвергается химическим превращениям; наблюдаются фотокаталитические и термоокислительные процессы: исчезают полосы 1600-1550см$^{-1}$, 2480см$^{-1}$; появляется полоса 1400 см$^{-1}$, соответствующая накоплению кислородсодержащих соединений. Этим превращениям соответствуют изменения в слое дегтя на поверхности минерального порошка (МП). Об этом свидетельствует появление полосы поглощения υ=2330-2200 см$^{-1}$ и соответственно меняется область Н-связей, они усиливаются и приближаются к полиассоциатам.

Таким образом, при объединении дегтя с МП формируется непрочный адсорбционный слой органического вяжущего, который в процессе старения упрочняется, переходя в конденсированные компоненты, прочно связанные с поверхностью МП и нерастворимые в бензоле. Введение ингибитора Нафтам-2 в каменноугольный деготь снижает интенсивность окислительных процессов, но не ингибирует формирование конденсированных структур, сходных по растворимости с α-фракцией дегтя. Избыток Нафтама-2 частично образует соли с кислыми (кислородсодержащими) соединениями растворенного дегтя, и частично — сохраняется без изменения.

каменноугольный дорожный деготь, дегтевяжущее вещество, термоокислительное и фотолитическое старение, трансформация группового состава дегтя

Известно, что дегтебетоны в значительно большей степени склонны к старению под действием климатических факторов, чем асфальтобетоны [1]. Как показано в [2], причины кроются в различиях химического, группового и фракционного составов дегтей и битумов.

В данной работе рассмотрены процессы и явления, которые происходят на поверхности раздела фаз "минеральный материал (ММ) — каменноугольный дорожный деготь" под влиянием температуры и ультрафиолетового (УФ) излучения.

Ускоренное старение дегтевяжущих веществ (ДВВ) состава: каменноугольный дорожный деготь $\left(C_{50}^{10} = 75c\right)$+60% известнякового минерального порошка выполняли в камере искусственной погоды ИП-1 (температура 100^0 С; расстояние от лампы ультрафиолетового облучения 0,5 м, толщина слоя ДВВ=1 мм; время облучения — 200 часов).

Методика подготовки и исследования образцов.

Исследовали исходный КДД, ДВВ, состаренные ДВВ состава КДД + МП и КДД + МП+ Нафтам-2 (5% к дегтю), т.е. ДВВ ингибированный. Исследуемый образец растворяли в холодном бензоле (исходные образцы), состаренные — в кипящем, после отстоя закрытого образца в течение 20 мин из его верхнего слоя (экстракта) нанесением на пластину бромистого калия (KBr) получали пленку растворенного дегтя (далее обозначали "экстракт").

Оставшуюся жидкость аккуратно декантировали с осадка ДВВ, промывали осадок теплым бензолом до бесцветного стека и высушивали до постоянной массы при 40-50^0 С (далее обозначали "МП").

Снимали ИК-спектры пленки экстракта и осадка МП в таблетке KBr в области 3600...700 см$^{-1}$ на ИК-спектрометре Spekord IR-75 (Карл Цейсс).

© М. К. Пактер, В. И. Братчун, О. Н. Нарижная, Д. В. Гуляк, В. Л. Беспалов, 2010

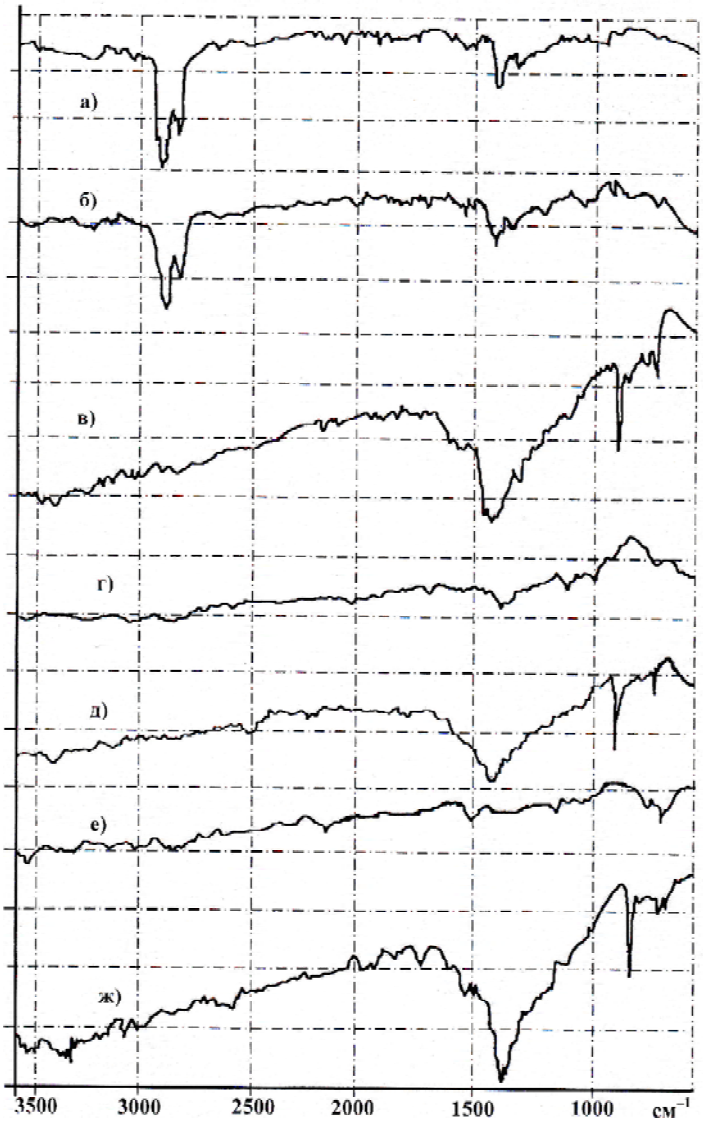


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного дегтя (а); экстракта ДВВ-б (б) и нерастворившейся части МП-в (в) исходного ДВВ; экстракта ДВВ-г (г) и нерастворившейся части МП-д (д) состаренного ДВВ; экстракта ДВВ-е (е) и нерастворившейся части МП-ж (ж) ингибированного ДВВ после старения.

Полученные ИК-спектры приведены на рис. 1.

В табл. 1 приведено отнесение наблюдаемых на рис. 1 полос поглощения согласно источникам [1, 3-9].

Для интерпретации различий в спектрах дегтя (а), экстракта ДВВ-б (б) и экстракта ДВВ-е (е), сняты спектры исходного минерального порошка в таблетке с KBr (табл. 2) и Нафтама-2 (табл. 3).

В табл. 4 приведено сравнение полос поглощения исходного МП и МП-в (нерастворившаяся часть исходного ДВВ (рис. 1 в)). При этом образцы МП-в и экстракта-б получены экстракцией холодным бензолом (при использовании горячего бензола спектр МП-в практически не отличается от исходного МП, а спектр экстракта-б - от исходного дегтя).

Как видно из табл. 4, МП с адсорбированным дегтем демонстрирует сдвиг максимума полосы поглощения (1400см$^{-1}$ →1440см$^{-1}$) и существенное усиление поглощения в этой области. Здесь и далее поглощение характеризовали величиной $K_П = \frac{I_0 - I}{I_0}$, где I_0 и I – интенсивности падающего (I_0) и прошедшего (I) монохроматического излучения (отсчитывали по шкале ординат на спектре, %).

Таблица 1 — Отнесение полос поглощения ИК-излучения каменноугольным дегтем в области 3600 — 700 см$^{-1}$

Полоса поглощения ν, см$^{-1}$ *	Отнесение **)
750	Ar, AlkPh, бензофураны
910	Ar, AlkPh, AlkPy, AlkChy; Н.С.; ОН.
1060-970	О-соед.; Ar, AlkPh, Ar пероксиды
1100	О-соед.; AlkPy
1200	О-соед.; CH_3 алиф.; Ar
1250	О-соед.; CH_3 алиф.; ТС
1370-1330	AlkPh, AlkChy; пр. индола; CH_3 алиф. и связанная с нафтенами и Ar; О-соед. (Ar альдегиды; CH_3CO–
1400	AlkPh; О-соед. (алиф. альдегиды; –CH_2CO–); CH_3 алиф.
1450	CH_2 алиф.; Ar; О-соед. (алиф. альдегиды)
1600-1550	Ar; Н.С.; вторичные и ассоциированные амины: пр. индола; AlkPy, пр. Chy (C=N в цикле), пр. бензофурана, бензотиофена; бензотионафтен; бразан.
1780	Н.С.; ТС ($\nu_{C\equiv C} = 1750 см^{-1}$); О-соед.;ангидриды; Ar пероксиды
1970-1950	КС (для алленов $\upsilon_{C=C=C} = 1970 - 1950 см^{-1}$)
2200-2100	ТС (ацетиленовые соед. $\nu_{C\equiv C} = 2260 - 2190 см^{-1}$;$2140 - 2100 см^{-1}$), КС (для кетонов $\nu_{C=C=O} = 2150 см^{-1}$)
2840	CH_2 и CH_3 алиф., в т.ч. метокси-группа Alk-OCH_3, Ar- OCH_3; CHO в альдегидах
2910	CH_2 и CH_3 алиф.
2924	CH_2 алиф. (в т.ч. в циклогексановом кольце); CH_3 (непоср. связанная с Ar)
2960	CH_3 алиф. (или с другими циклами через цепочку $(CH_2)n$ при n≥1); циклопентановое кольцо
3010	Ar; Н.С.; пр. Chy
3100	CH_2 алиф.; Ar; пр. бензофуранов и тионафтанов.
3500-3200	Связанные ОН-группы: полиассоциаты (ММ Н-связи 3400-3200см$^{-1}$); ацетиленовые соединения ($\nu_{C-H} = 3100 - 3300 см^{-1}$); пр. Chy
3600-3500	π-электронное облако Ar или Н.С.; полиоксисоединения; ММ и ВМ Н-связи; свободные ОН-группы (AlkPh, нафтолы, спирты).

*) Указаны частоты, наблюдаемые на ИК-спектрах. Если указан интервал, это обозначает широкий пик или изменение максимума поглощения с изменением химсостава исследуемого образца.

**) Расшифровка условных обозначений: Alk — алкилы (CH_3 и др.) в составе молекулы; Ar — ароматические соединения (кольцо): Ar, AlkAr (Ar — ди - и полиядерные соединения, например, дифенилы, флуорены, фенантрены, пирены, хризены и др.; Chy — хинолины; Н-связи: ВМ — водородные связи внутримолекулярные, ММ — межмолекулярные; ОН — соединения, содержащие ОН-группы (спирты, фенолы и их производные: нафтолы, фенантролы и др.); Ph — фенолы; Py — пиридины; алиф. — алифатический; К.С. — кумулированные двойные связи ($\nu = 2200 - 1900 см^{-1}$: C=C=C (аллены), C=C=O; -N=C=C и др.); Н.С. — ненасыщенные соединения; О-соед. — кислородсодержащие соединения; пр. — производные от названного соединения. (например, пр. Chy: акридины, азофлуорены и др., содержащие C=N в цикле); ТС — соединения с тройными связями ($\nu = 2400 - 2100 см^{-1}$: (ацетиленовые), $C \equiv N$ и др.; $\nu_{C\equiv C} = 1300 - 1200 см^{-1}$).

Связь концентрации связей C_i с $(I_0/I)i$ известна (C ~ $\lg\frac{I_0}{I}$ =D — оптической плотности, закон Бера)), но, вследствие обилия полос поглощения и их взаимного наложения Кп использован лишь для качественного выявления тенденций и интерпретации наблюдаемых при старении процессов. При этом отношение $К_п$ <0,1 принято соответствующим следовым количествам компонентов дегтя. В табл. 5 приведены интенсивности полос поглощения исходного дегтя, экстракта-б и МП-в. Видно, что некоторые компоненты дегтя полностью или частично удерживаются на МП, но существенных различий в составе дегтя и экстракта-б нет (рис. 1). Исходя из табл. 4, интерпретированы данные ИК-

Таблица 2 — Характеристические полосы поглощения известнякового минерального порошка (МП), соответствующего ДСТУ Б В.2.7-27

Максимум полосы поглощения ν, см $^{-1}$	Отнесение
710	HCO_3^-
880	CO_3^{2-}
1420	CO_3^{2-}; HCO_3^-

Таблица 3 — Характеристические полосы поглощения Нафтама-2 (фенил-2-нафталамин) по ГОСТ 39-79 с изм.№1

Максимум полосы поглощения ν, см $^{-1}$	Отнесение
730-850	δ (C–H) в замещенном ароматическом кольце
1300-1220	ν (C–C) ароматических колец; ν (C–N) вторичных ароматических аминов
1600-1400	нормальные ν (C–C) ароматических колец
3000	ν (C–H) в ароматическом кольце
3400-3300	ν (N–H) вторичного ароматического кольца

Таблица 4 — Сравнение полос поглощения МП исходного и после растворения дегтя с поверхности МП-в (рис. 1б)

МП исходный				МП – в			
ν, см$^{-1}$	I_0, %	I, %	$K_п$	ν, см$^{-1}$	I_0, %	I, %	$K_п$
710	82	55	0,33	710	68	48	0,30
870	65	40	0,37	880	57	27	0,48
1400	47	18	0,62	(1400)*	29	10	0,66
(1440)*	46	20	0,57	1440	28	4	0,86

*) в скобках указана частота, не соответствующая максимуму полосы поглощения (для наглядности при сравнении).

спектроскопии МП-в (табл. 5). Результаты исследования образцов после старения (ДВВ и ДВВ — ингибированный) в сравнении с исходным дегтевяжущим (ДВВ) приведены на рис. 1: (экстракт ДВВ-г, МП-д, экстракт ДВВ-е, МП-ж).

Как видно из сравнения экстрактов, деготь при старении существенно меняет свой состав. В нем остается гораздо меньше масел, чем в исходном (т.е. они испаряются и подвергаются химпревращениям). При этом при старении образца ДВВ вполне заметны фотолитические и термоокислительные процессы: исчезают полосы 1600-1550см$^{-1}$, 2840см$^{-1}$, 2910см$^{-1}$, появляется полоса 1400см$^{-1}$, соответствующая накоплению кислородсодержащих соединений (таблица 1).

Этим превращениям соответствуют изменения в поверхностном слое дегтя на МП-д: возрастает поглощение, свидетельствующее о наличии на поверхности МП компонентов дегтя, появляется новая полоса ν =2230-2200см$^{-1}$ и совершенно меняется область Н-связей (они усиливаются и приближаются к полиассоциатам, что можно объяснить накоплением кислородсодержащих соединений).

Новая полоса поглощения (2230-2200см$^{-1}$) появляется в связи с накоплением кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот) и образованием их солей при взаимодействии с основаниями дегтя (хинолины, индолы, акридины и др.) [5].

Эти хорошо заметные на ИК-спектрах процессы подтверждаются органолептически: исчезает характерный неприятный запах дегтя; улучшение экологических характеристик КДД [2] вполне реально.

Учитывая мицеллярное строение КДД [2, 10], процессы, развивающиеся на поверхности раздела "МП — КДД ", можно представить в виде следующей последовательности:

1. Первоначальная адсорбция КДД на поверхности МП: смачивание минеральной поверхности преимущественно полярными компонентами γ-фракции КДД (фенолы, основания), поскольку $\sigma_{дегтя} << \sigma_{мм}$, переходящее в избирательную адсорбцию и хемосорбцию (взаимодействие поверхности $CaCO_3$ с AlkPhOH [1] в присутствии следов влаги).

Таблица 5 — Сравнение интенсивности полос поглощения исходных КДД и ДВВ

ν , см$^{-1}$	$K_п$			
	Исх. деготь	Образец 1.1		
		Экстракт–б	МП–в (после экстр.)	Интерпретация
710	-	сл.*	0,22	МП+комп. дегтя
750	сл.	сл.	0,12	То же
880	-	-	0,48	То же
910	сл.	сл.	сл.	
1250-970	сл.	сл.	пл.**	Комп. Дегтя
1370-1330	0,1	сл.	0,36	То же
1400	сл.	-	пл.	МП
1450	0,21	0,15	0,89	МП+комп. дегтя
1600-1550	0,13	0,1	сл.	
1780	сл.	сл.	сл.	
2200-2100	сл.	-	сл.	
2840	0,46	0,33	сл.	
2910	0,59	0,49	сл.	
3010	сл.	-	сл.	
3100	сл.	-	сл.	
3600-3000	сл.	сл.	0,5	концентрирование на поверхности МП компонентов дегтя, способных образовывать Н-связи и полиассоциаты

*) следы ($K_П$<0.1);
**) плечо (на пике ближайшей полосы поглощения).

2. Избирательная адсорбция на формирующейся лиофильной поверхности смоченного КДД известнякового МП более высокомолекулярной β-фракции и мицелл дегтя.

$$\underbrace{\{\underbrace{X[\alpha]}_{\text{агрегат}}\cdot У\beta\cdot Za\ \gamma\}}_{\text{ядро мицеллы (ЯМ)}}Zg\gamma$$

$$\underbrace{ММ}_{\text{(адсорбент)}} + \underbrace{\{ЯМ\}Zg\gamma}_{\text{(адсорбат)}} \rightleftarrows \underbrace{ММ\cdot ЯМ}_{\text{(адсорбтив)}} + Zg\gamma$$

Процесс формирования адсорбтива развивается во времени и стремится к равновесию, при котором поверхность раздела обедняется менее полярными компонентами γ-фракции (масел КДД), что способствует их испарению и окислению.

3. Под влиянием температуры и УФ-облучения адсорбционный слой ЯМ подвергается конденсации, термоокислению и фотолизу. Образующиеся высокомолекулярные компоненты наращивают агрегаты α-фракции ЯМ, формируя плотный органоминеральный комплекс, практически нелетучий и нерастворимый в бензоле.

Интерпретируя ИК-спектры образцов экстракта ДВВ-е и МП-ж состаренного ингибированного ДВВ (рис. 1), можно отметить следующее.

В экстракт ДВВ-е переходит неизрасходованный ингибитор Нафтам-2: 730 см$^{-1}$ и 800см$^{-1}$. Появление новой полосы (2230-2000см$^{-1}$) в экстракте ДВВ-е также можно связать с наличием Нафтама-2, который может образовывать соли с карбоновыми кислотами дегтя [5]. Об окислительных процессах свидетельствует снижение интенсивности полос поглощения 1450-1410 см$^{-1}$, 2840 см$^{-1}$, 2910 см$^{-1}$, а также усиление и дифференциация поглощения в области Н-связей. В то же время это явно ингибированный процесс: сравним полосы 1400 см$^{-1}$, 1600-1550 см$^{-1}$, 2840 см$^{-1}$ для экстракта ДВВ-г с экстрактом ДВВ-б (исходное вяжущее) и экстрактом ДВВ-е (ингибированное окисление). При сравнении МП после экстракции тех же образцов также можно обнаружить признаки ингибирования процесса

окисления дегтя, если сравнить полосы 750 см$^{-1}$, 2230-2200 см$^{-1}$ и область Н-связей.

Старение дегтя идет по пути формирования конденсированной ароматики, переходящей в конечном итоге в нерастворимую в бензоле α-фракцию. Это обнаруживается по смещению и повышению интенсивности максимума поглощения при 1450-1410 см$^{-1}$, 1600-1550 см$^{-1}$, 1780 см$^{-1}$, 2200-2050 см$^{-1}$, 3010 см$^{-1}$, 3100 см$^{-1}$.

Выводы. Таким образом, при объединении дегтя с МП формируется непрочный адсорбционный слой, который в процессе старения упрочняется, переходя в конденсированные компоненты, прочно связанные с поверхностью МП и не растворимые в бензоле.

Введение ингибитора Нафтам-2 в каменноугольный деготь снижает интенсивность окислительных процессов, но не ингибирует формирование конденсированных структур, сходных по растворимости с α-фракцией дегтя.

Избыток Нафтама-2 частично образует соли с кислыми (кислородсодержащими) соединениями растворенного дегтя и частично — сохраняется без изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.І. Братчун. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів / В.І. Братчун, В.О. Золотарьов, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов. — Макіївка — Харків, 2006. — 303 с.
2. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. I. Коксохимическое сырье / М.К. Пактер, В.И. Братчун, В.Л.Беспалов, В.В. Коновалов, И.Ф. Рыбалко // Вісник Донбаської нац. акад. будів. і архітектури. Зб. наук. праць. Сучасні будівельні матеріали. Вип. 2010 -1(81). — Макіївка, 2010. — С. 22 -33.
3. А.Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 328 с.
4. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / пер. с англ. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
5. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1979. — 240 с.
6. Илиополов С.К. Органические вяжущие для дорожного строительства / С.К. Илиополов, И.В. Мардиросова, Е.В. Углова, О.К. Безродный. — Ростов-на-Дону: ДонТрансНИИ, РГСУ, 2003. — 428 с.
7. О.В. Солиенко. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей и нефтепродуктов / В книге инструментальные методы исследования нефти. — Новосибирск: Изд. "Наука", 1987. — С. 18-41.
8. С.А. Апостолов. Научные основы производства битумов. — Л.: Изд. Лен. ун-та, 1988. — С. 90-93.
9. А.П. Лизогуб. Спектральный анализ в органической химии. — Киев: Техника, 1964. — 232с.
10. Лукашевич В.Н. Технология производства асфальтобетонных смесей, оптимизированная по критерию прочностных свойств асфальтобетона: дис... доктора техн. наук: 05.23.08 / Томский гос. архитектурно-строит. ун-т / Лукашевич В.Н. — Томск, 2001. — 39с.
11. Применение спектроскопии в химии / под. ред. В.М. Сахарова. — М.: ИЛ, 1959. — С. 326-327.
12. Дорожные органические вяжущие как олигомер-полимерные коллоидные системы / В.И. Братчун, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов и др. Сб. науч. тр. ин-та строительства и архитектуры. Строительные материалы и изделия. — Москва: МГСУ, 2009. — С. 38-46.

М. К. ПАКТЕР[a], В. І. БРАТЧУН[a], О. М. НАРИЖНА[b], Д. В. ГУЛЯК[a], В. Л. БЕСПАЛОВ[a]

ФІЗИКО-ХІМІЯ СТАРІННЯ ДЬОГТЕВ'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

[a]Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b]ДП "Український державний науково-дослідний інститут пластичних мас"

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що при старінні кам'яновугільних дорожніх дьогтей (КДД) у складі дьогтев'яжучих речовин під дією кисню повітря, температури і ультрафіолетового опромінення в КДД суттєво змінюється груповий склад; в кам'яновугільних в'яжучих залишається значно менше γ-фракції, яка випаровується і підлягає хімічним процесам; спостерігаються фотолітичні і термоокисні процеси: зникають смуги 1600-1550см$^{-1}$, 2480см$^{-1}$; з'являється смуга 1400см$^{-1}$, яка відповідає накопиченню кисневміщуючих з'єднань. Цим перетворенням відповідають зміни у шарі дьогтю на поверхні мінерального порошку. Про це свідчить поява смуги поглинання υ =2330-2200см$^{-1}$ і зовсім змінюється область Н-зв'язку, вони посилюються і наближаються до поліасоциатів.

Таким чином, при об'єднанні дьогтю з мінеральним порошком формується не міцний адсорбційний шар, який у процесі старіння зміцнюється і переходить в конденсовані компоненти, що міцно зв'язані з поверхнею мінерального порошку, які нерозчинні у бензолі. Введення інгібітору Нафтам-2 в

кам'яновугільний дьоготь знижує інтенсивність окисних процесів, але не інгибує формування конденсованих структур, що сходні по розчинністю з α-фракцією дьогтю. Надлишок Нафтам-2 частково утворює солі з кислими (кисеньвміщуючими) з'єднаннями розчиненого дьогтю і частково залишається без зміни.

кам'яновугільний дорожній дьоготь, дьогтев'яжуча речовина, термоокисне і фотокаталітичне старіння, перетворення групового складу дьогтю

M. K. PAKTER[a], V. I. BRATCHUN[a], O. M. NARYGNAYA[b], D. V. GULAK[a], V. L. BESPALOV[a]

PHYSIC-CHEMISTRY OF SENESCENCE OF TAR BINDING MATTERS

[a]Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, [b]GP "Ukrainian scientific-research institute of plastic masses"

By a method IK — spectroscopy is established that at the senescence road coal-tars (KDD) in composition of tar binding substances under the action of air oxygen of air, temperature and ultraviolet irradiation in KDD group composition changes substantially; in coal astringent considerably remains less than γ-factions, which evaporates and subjects to chemical transformations; there are photo catalitic and thermo oxidational processes: strips disappear of 1600-1550 $см^{-1}$, 2480 $см^{-1}$; strips appears of 1400 $см^{-1}$, corresponding to the accumulation of oxygen compositions. These correspond changes in the layer of tar on the mineral powder surface (MT). The appearance of absorption strips υ =2330-2200 $см^{-1}$ and testifies this and accordingly N — connections area changes, they strengthen and approach polyassociates.
Thus, while uniting tar with MT not durable adsorptional layer of, organic astringent which in the process of senescence is strengthening, developing into condensed components, firmly connected with surface of MT and in soluble in benzole. Introduction of Naftam-2 inhibitor into the coal tar reduces intensity of oxidizing processes, but doesn't inhibit formation of the condensed structures, similar on solubility with α-faction of tar. Surplus Naftam-2 abundance partly forms salts with acid (oxygen-containing) compositions of soluble tar, and partly — becomes without changing.

coal-road tar, tar is an astringent matter, thermo oxidation and photocatalytic senescence, transformation of group composition of tar

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, завідуючий кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Заслужений діяч науки и 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'яжучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Нарижна Ольга Миколаївна — кандидат хімічних наук, зав. відділом фізико-хімічних, фізико-механічних досліджень, метрології та вимірювальної техніки ДП "Український державний науково-дослідний інститут пластичних мас". Наукові інтереси: фізико-хімічні й аналітичні дослідження синтетичних смол і полімерних матеріалів.

Гуляк Денис Вячеславович — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси : технологічне та експлуатаційне старіння дьогтебетонних сумішей і дьогтебетонів та способи їхнього уповільнення.

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'яжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу автомобільних доріг підвищеної довговічності.

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. Заслуженный деятель науки и техники. 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.

Нарижная Ольга Николаевна — кандидат химических наук, зав. отделом физико-химических, физико-механических исследований, метрологии и измерительной техники ГП "Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс". Научные интересы: физико-химические и аналитические исследования синтетических смол и полимерных материалов.

Гуляк Денис Вячеславович — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: технологическое и эксплуатационное старение дегтебетонных смесей и дегтебетонов, и способы их замедления.

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.

Pakter Mykola Konstantinovych — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" 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 Ivanovych — doctor of Engineering sciences, professor the Head of "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" 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 technogenous raw material processing into the components of composition materials.

Narygnaya Olga Mykolaycna — the candidate of Chemical sciences, a Head of "Physical- and chemical, Physical- and Mechanical Researches, Metrology and Measuring Technique" department of Ukrainian State Scientific Research Institute of Plastics. Scientific interests: physical and chemical and analytical researches of synthetic resins and polymeric materials.

Gulyak Denis V'yacheslavovych — an assistant of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technological and operating senescence of tar-bitumen mixtures and tar concretes and methods of their deceleration.

Bespalov Vitaly Leonidovych — the candidate of Engineering sciences, assistant professor of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringents while building of structural layers of non-rigid coverings of high lasting highways.

УДК 691.175:666.96+541.1

К. К. ПУШКАРЬОВА, М. В. СУХАНЕВИЧ, К. В. БОНДАР, А. С. МАРЦИХ
Київський національний університет будівництва і архітектури

ШЛАКОМІСТКІ ЦЕМЕНТИ, МОДИФІКОВАНІ ЦЕОЛІТАМИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ

В роботі встановлені можливості використання шлакомістких цементів для одержання гідроізоляційних матеріалів проникаючої дії. Були досліджені шлакомісткі цементи, що складалися з портландцементу марки ПЦ 500, доменного гранульованого шлаку, модифікуючих добавок природного та випаленого цеоліту (клиноптилоліту), взятих у різних співвідношеннях. Компонентний склад базового шлакомісткого цементу змінювали шляхом введення до портландцементу різну кількість меленого доменного гранульованого шлаку (від 20 до 40%). Добавку меленого цеоліту (природного або випаленого) вводили у в'яжучу композицію у кількості 5, 10 і 15 % від маси цементу. Сировинну суміш для одержання покриття готували змішуванням в'яжучої речовини і дрібного піску крупністю менше 0,63 мм у співвідношенні 1:1,5.

Дослідами встановлено, що введення до складу шлакомісткого цементу (70% портландцемент+30% шлак) 5% добавки випаленого цеоліту дозволяє отримати покриття з достатньою кінетикою набору міцності у початкові строки твердіння (на 1,2,3 добу Rст становить 3,5, 4 і 5,5 МПа відповідно) при незначному водопоглинанні через 24 години (W_m=0,45%).

шлакомісткий цемент, природний та випалений цеоліт, міцність в початкові строки твердіння, водопоглинання, гідроізоляція бетонної поверхні

ВСТУП.

Водонепроникність бетонних конструкцій, які працюють в умовах постійного зволоження, визначає надійність і довговічність будівельних споруд. Сучасні методи гідроізоляції бетону та залізобетону можна поділити на дві групи: первинні та вторинні. Для первинного захисту на стадії виготовлення проектують склад бетону з маркою за водонепроникністю не менше W=8. При використанні вторинного захисту бетонних поверхонь проводять додаткову їх гідроізоляцію шляхом нанесення гідроізоляційного покриття, яке може бути виконане одним із наступних способів: обмазуванням, оштукатурюванням, просочуванням, ін'єктуванням, засипкою, монтажем, фарбуванням, наклеюванням тощо.

Серед багатьох гідроізоляційних матеріалів найбільшу увагу привертають матеріали просочувальної дії на основі портландцементу. До головної переваги цементних матеріалів відносять їх високу довговічність. Гідроізоляційні покриття на основі неорганічних в'яжучих речовин, на відміну від органічних покриттів, не зазнають швидкого руйнування та виконують свої функції протягом тривалого часу, який співвідноситься з часом експлуатації будівельної конструкції. Крім того, матеріали характеризуються подібними показниками коефіцієнта температурного розширення, що дозволяє уникнути тріщиноутворення у захисному шарі, при достатньо високій міцності зчеплення покриття з бетонною основою. Цементні матеріали мають високу технологічність, вони зручні у використанні, є можливість прискорити процес їх нанесення за рахунок використання механічних пристроїв: торкрет-машин, розпилювачів тощо. Крім того, нанесення гідроізоляційних покриттів здійснюють на вологу поверхню, що виключає додаткові витрати на просушування бетону [1, 2].

З усіх існуючих матеріалів найбільший інтерес викликають гідроізоляційні цементно-полімерні композиції проникної дії, що використовуються для підвищення водонепроникності поверхонь підземних та наземних конструкцій — тунелів, фундаментів, цоколів, балконів, терас, басейнів. Активні хімічні компоненти захисного матеріалу за рахунок осмотичного тиску мігрують глибоко у

© К. К. Пушкарьова, М. В. Суханевич, К. В. Бондар, А. С. Марцих, 2010

структуру бетону (від 5 до 80 мм) і усувають наскрізну фільтрацію води внаслідок проходження процесів їх взаємодії з гідратними новоутвореннями бетону. В результаті реакції утворюються нерозчинні кристалогідрати, які заповнюють пори, капіляри та мікротріщини шириною до 0,4 мм: відбувається процес так званого "самолікування" бетону. Утворені речовини не дозволяють воді надалі проходити крізь тіло бетону, при цьому не знижують його паропроникності. У разі зникнення притоку води процес росту кристалів призупиняється, щоб поновитися при повторному зволоженні [3, 4].

В сучасних гідроізоляційних матеріалах в якості в'яжучої речовини використовують портландцемент з активними мінеральними добавками, що дозволяють синтезувати в структурі бетону кристали етрингіту, які поступово зарощують пори і порожнини голчастими агрегатами і закривають їх від проникнення води. Однак залишається відкритим питання надійності конструкції в часі, коли в умовах підвищеної вологості первинний етрингіт може перекристалізуватися у вторинний зі збільшенням об'єму, що в подальшому призведе до руйнування бетону за механізмом розвитку корозії третього виду [5].

З метою усунення зазначених недоліків традиційних гідроізоляційних матеріалів проникаючої дії, а також для зменшення вартості покриттів було висунуто гіпотезу про можливість використання у якості цементної основи шлакомістких цементів, у яких частина в'яжучої речовини може бути замінена відходами виробництва — доменними гранульованими шлаками, активними алюмосилікатними добавками — природними цеолітами. За рахунок великої пористості останніх та здатності їх до ситового ефекту передбачається, що утворені надлишкові кристали етрингіту у пізні строки твердіння будуть розміщуватися у порах і пустотах цеоліту і виникнення внутрішніх напружень в бетоні буде усунене. Крім того, відомо, що продукти гідратації шлакомістких цементів представлені низькоосновними силікатами кальцію, які є більш довговічними та стійкими до впливів агресивного середовища — сульфатної корозії [6, 7].

Метою роботи є встановлення можливості використання шлакомістких цементів для одержання гідроізоляційних матеріалів проникаючої дії з метою захисту бетонних поверхонь від руйнування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальні дослідження були проведені на основі шлакомістких цементів, що складалися з портландцементу марки ПЦ 500, доменного гранульованого шлаку Криворізького металургійного комбінату, модифікованих добавками природного цеоліту (клиноптилоліту) Сокирницького родовища (Закарпаття, Україна) різного ступеня аморфізації структури, взятих у різних співвідношеннях. Компонентний склад базового шлакомісткого цементу змінювали шляхом введення до портландцементу різну кількість меленого доменного гранульованого шлаку (від 20 до 40%). Добавку меленого цеоліту вводили у в'яжучу композицію у кількості 5, 10 і 15 % від маси цементу. Для підвищення активності алюмосилікатної добавки (клиноптилолиту) її попередньо випалювали при температурі 800оС протягом 2 годин і також вводили до складу шлакомісткого в'яжучого у заданих кількостях. У якості порівняльних складів використовували гідроізоляційні матеріали проникаючої дії, що широко представлені на будівельному ринку України.

Сировинну суміш для одержання покриття готували змішуванням в'яжучої речовини і дрібного піску крупністю менше 0,63 мм у співвідношенні 1:1,5. Кількість води підбирали, виходячи з необхідності одержання рухомих сумішей, що легко наносяться на поверхню бетону і мають достатню розтічність. З урахуваннях цих вимог водоцементне відношення встановлювали на рівні В/Ц=0,45-0,5 для різних складів цементів, при цьому розплив конуса Віка (ДСТУ-П Б.В.2.7-126:2006) знаходився в межах 9,5-10 см.

Міцність шлакомістких цементів визначали на зразках 2х2х2 см після твердіння в стандартних умовах протягом 1, 2, 3, 7, 14 і 28 діб.

Крім того, вивчали водопоглинання покриттів на основі досліджених сировинних сумішей, нанесених тонким шаром (товщиною 2 мм) на скляну пластину. Покриття після твердіння в нормальних умовах 28 діб занурювали у воду на 24 години і визначали його водопоглинання за масою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою створення гідроізоляційних покриттів проникаючої дії виходили з припущення, що найбільш вагомою їхньою характеристикою є міцність матеріалів у початкові строки твердіння завдяки тому, що нанесена на бетонну конструкцію композиція повинна відразу починати зміцнювати структуру, усувати наскрізну фільтрацію через масив бетону, знижувати пористість за рахунок швидкої кольматації повітряних включень різних розмірів. Отже, для шлакомістких цементів

досліджували показники міцності на протязі всього періоду набору проектної міцності, звертаючи особливу увагу на початкові строки твердіння — перші три доби.

Дослідження кінетики набору міцності шлакомістких цементно-піщаних розчинів, модифікованих добавкою випаленого цеоліту (клиноптилоліту), представлені на рис. 1.

Аналіз одержаних даних показує, що шлакомісткі цементи характеризуються невеликою міцністю у ранні терміни твердіння, яка поступово зростає, починаючи з 7 доби і досягає проектного значення на 28 добу твердіння. Однак, оптимальною кінетикою набору міцності при достатньо високих показниках у ранні строки, а саме на 1, 2 і 3 добу, відрізняються зразки складу №6 — портландцемент 70% + доменний гранульований шлак 30%+ дегідратований клиноптилоліт 5%. Введення до шлакопортландцементної композицій 10% дегідратованого клиноптилоліту (склад №7) майже не позначається на показниках ранньої міцності — показник подібний до міцності зразків складу №6. Проте спостерігається зниження міцності у пізні строки твердіння: на 14 та 28 добу. Отже, найбільш економічно доцільним і технічно обґрунтованим для подальших досліджень є вибір складу №6.

Результати дослідження кінетики набору міцності при стиску цементно-піщаних зразків на основі шлакомісткого цементу складу портландцемент ПЦ 500 (80, 70, 60%) — доменний гранульований шлак (20, 30, 40%) — природний цеоліт (клиноптилоліт) (5, 10, 15 %) представлені на рис. 2.

Аналіз графічних залежностей підтверджує результати дослідів з використанням дегідратованого клиноптилоліту у виборі в'яжучої речовини для подальших дослідів. Зберігається раніш досліджена тенденція, пов'язана зі зниженням міцності зразків цементів, модифікованих добавками природного цеоліту (клиноптилоліту), порівняно з бездобавочними складами (1, 5, 9). Однак, з модифікованих складів найбільшою величиною міцності при стиску у ранньому віці характеризуються зразки складу в'яжучого № 6 і 7, (портландцемент 70% + доменний гранульований шлак 30%+ природний клиноптилоліт 5% і 10% відповідно). У пізні строки твердіння міцність стає однаковою, і не виявляється суттєвої різниці у кількості введеного цеоліту.

Аналіз показників міцності при стиску зразків шлакомісткого цементу (портландцемент 70% + доменний гранульований шлак 30%), модифікованого добавками природного і випаленого цеоліту- клиноптилолітом (рис. 3) показує, що найбільшими показниками характеризуються в'яжучі композиції з вмістом природного і випаленого клиноптилоліту у кількості 5%.

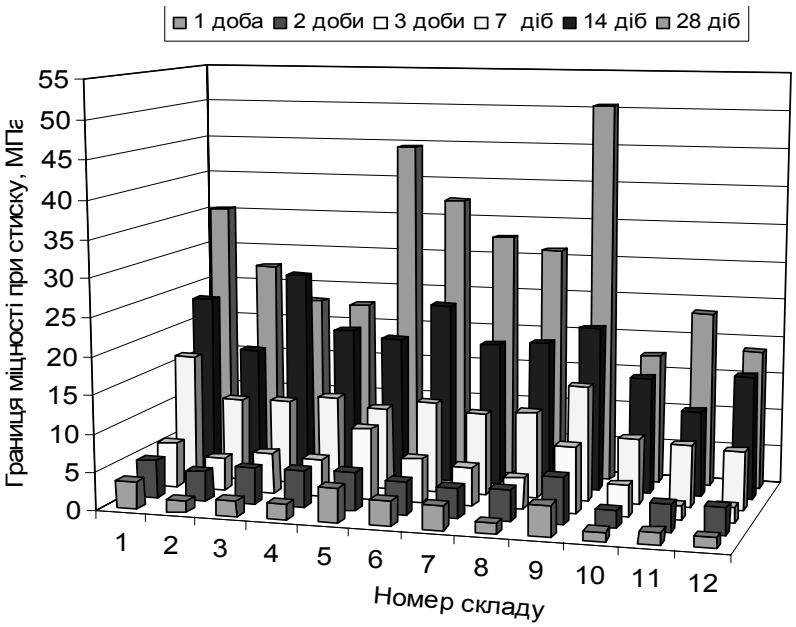


Рисунок 1 — Кінетика набору міцності шлакомістких цементів, модифікованих добавками випаленого цеоліту (клиноптилоліту) складу: 1. портландцемент марки 500 (ПЦ) 80% + доменний гранульований шлак (Ш) 20%+ випалений клиноптилоліт (ВК) 0 %; 2. ПЦ 80%+Ш 20%+ВК 5 %; 3. ПЦ 80%+Ш 20%+ВК 10 %; 4. ПЦ 80%+ Ш 20%+ ВК 15 %; 5.ПЦ 70%+Ш30%+ВК 0%; 6. ПЦ 70%+Ш 30%+ВК 5 %; 7. ПЦ 70%+Ш 30%+ВК 10 %; 8. ПЦ 70%+Ш 30%+ВК 15 %; 9.ПЦ 60%+Ш 40%+ ВК 0%; 10. ПЦ 60%+Ш 40%+ВК 5%; 11. ПЦ 60%+Ш 40%+ВК 10%; 12. ПЦ 60%+Ш 40%+ВК 15%.

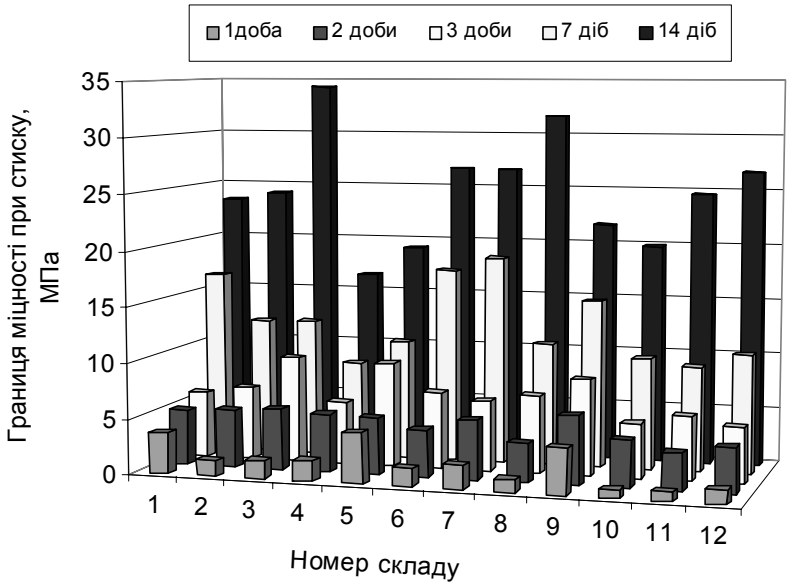


Рисунок 2 – Кінетика набору міцності шлакомістких цементів, модифікованих добавками природного цеоліту (клиноптилоліту) складу:1. портландцемент марки 500 (ПЦ) 80% + доменний гранульований шлак (Ш) 20%+клиноптилоліт (К) 0 %; 2. ПЦ 80% + Ш 20%+К 5 %; 3. ПЦ 80%+Ш 20%+К 10 %; 4. ПЦ 80%+Ш 20%+К 15 %; 5.ПЦ 70%+Ш30%+К 0%; 6. ПЦ 70%+Ш 30%+К 5 %; 7. ПЦ 70%+Ш 30%+К 10 %; 8. ПЦ 70%+Ш 30%+К 15%; 9. ПЦ 60%+Ш 40%+К 0%; Ц 60%+Ш 40%+К 5%; 11. ПЦ 60%+Ш 40%+К 10%; ПЦ 60%+Ш 40%+К 15%.

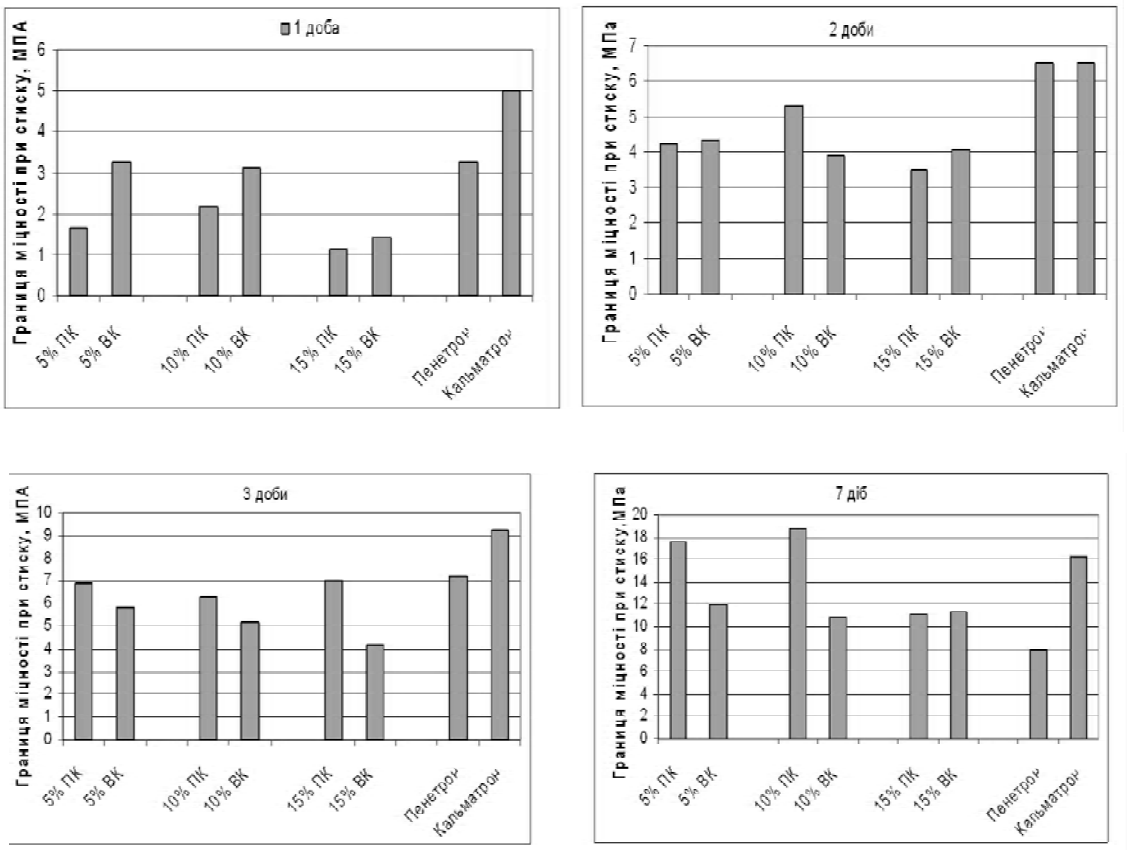


Рисунок 3 – Границя міцності при стиску композиційного цементу (70% портландцементу ПЦ 500 і 30% доменного гранульованого шлаку), модифікованого природним (ПК) та випаленим клиноптилолітом (ВК) у ранні строки твердіння.

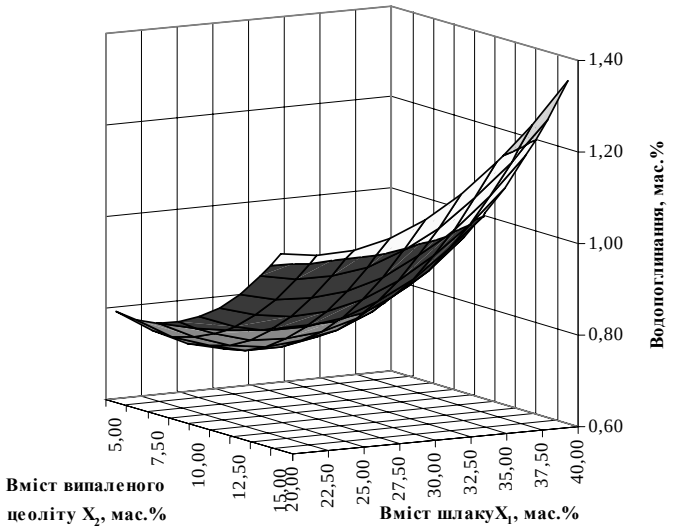


Рисунок 4 — Ізопараметрична діаграма зміни водопоглинання покриттів на основі шлакомісткого цементу, модифікованого добавками випаленого цеоліту (клиноптилоліту).

На початкових строках твердіння міцність шлакомістких композицій, модифікованих випаленим цеолітом, вище, ніж модифікованих природним. Проте після 3 доби твердіння спостерігається протилежне явище і міцність шлакомістких композицій з добавкою природного цеоліту (5%) перевищує показники міцності композицій з добавкою такої ж кількості випаленого цеоліту. Після 7 доби твердження досліджувані шлакомісткі в'яжучі композиції, модифіковані природним цеолітом, за показниками міцності перевищують міцність зразки порівняння.

Результати випробування покриттів зазначених складів на водопоглинання протягом 24 годин представлені на рис. 4.

Аналіз результатів випробувань показує, що визнаний у якості оптимального склад шлакомісткого цементу (портландцемент марки 70%+ доменний гранульований шлак 30%+ випалений клиноптилоліт 5%), відповідно до показників міцності у ранні строки твердіння (рис. 3), має найменшу величину водопоглинання — 0,45%, з усіх досліджуваних покриттів, тоді як водопоглинання шлакомісткого цементу, модифікованого природним цеолітом (5%), складає 0,85%.

Отже, виходячи з результатів досліджень, шлакомісткий цемент оптимального складу (портландцемент 70% +доменний гранульований шлак 30% + випалений клиноптилоліт 5%) прийнятий як базовий для подальшого модифікування його добавками електролітів та полімерними речовинами з метою надання композиції здатності до просочування у пори бетону та створення водонепроникного шару на поверхні конструкції. Крім того, введення електролітів — солей лужних і лужноземельних металів призведе до додаткової активації шлакомісткого цементу, що сприятиме підвищенню показників ранньої міцності у віці 1-3 доби.

ВИСНОВКИ

Встановлено можливість використання шлакомістких цементів на основі 70% портландцементу і 30% доменного гранульованого шлаку, модифікованого добавкою 5% випаленого цеоліту (клиноптилоліту), у якості базової в'яжучої системи для одержання гідроізоляційних матеріалів проникної дії у бетонні конструкції. Виявлено, що вибрана композиція характеризується найбільшою міцністю у початкові строки твердіння порівняно з композиційними цементами з різним вмістом шлаку та випаленого цеоліту (на 1, 2, 3 добу $R_{ст}$ становить 3,5, 4 і 5,5 МПа відповідно).

Водопоглинання шлакомісткого цементу оптимального складу є найменшим порівняно з шлакомісткими цементами, модифікованими більшою кількістю випаленого цеоліту (Wm=0,45%).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Галаган А.А. Комплексная система устройства гидроизоляционных покритий с применением композиционных материалов "Полирем" // Галаган А.А., Долгий Э.М. Сб. докладов конф. "Современные

технологии строительной химии" — К., 2006. — С. 24-29.
2. Суханевич М.В. Гідроізоляційні матеріали на основі органо-мінеральних в'яжучих речовин // Суханевич М.В., Гузій С.Г. Журнал "Нова тема", № 3/2009(22)К, КНУБА, С. 21-25.
3. Сравнительные исследования гидроизоляционных систем проникающего действия [Электронный ресурс] // Овчаренко Г.И., Бровкина Н.Г., Потапова Е.П., Чуева А.В. — Научно-практ. конференция "Высокотемпературные материалы и технологи в XXI веке", 12-13 ноября, 2008, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва.
4. Формирование фазового состава цементного камня в присутствии некоторых солей проникающей гидроизоляции [Электронный ресурс] // Овчаренко Г.И., Бровкина Н.Г., Вагапова К.С., Горн К.С., Чеботников С.М., Бережной А.Г.-Сборник докладов 3-го (XI) Международного совещания по химии и технологии цемента, 27-29 октября 2009 г., Москва, Экспоцентр. — С. 41-44.
5. Штарк Й. Долговечность бетона / Штарк Й., Вихт Б -Пер с нем. — А. Тулаганова, под ред. П. Кривенко. — К.: Оранта, 2004. — 301 с.
6. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво/ Рунова Р.Ф.,Гоц В.І., Назаренко І.І., Сівко В.Й., та інш. — К., УВПК "Екс об". — 2008. —306 с.
7. Кривенко П.В. Долговечность шлакощелочного бетона/ Кривенко П.В., Пушкарёва Е.К. — К.: Будівельник, 1993. — 224 с.

Е. К. ПУШКАРЁВА, М. В. СУХАНЕВИЧ, Е. В. БОНДАРЬ, А. С. МАРЦИХ

ШЛАКОСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕМЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТАМИ, КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАСТВОРОВ

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

В работе установлена возможность использования шлакосодержащих цементов для получения гидроизоляционных материалов проникающего действия. Были исследованы шлакосодержащие цементы, состоящие из портландцемента марки ПЦ 500, доменного гранулированного шлака, модифицирующих добавок природного и обожженного цеолита (клиноптилолита), взятых в разных соотношениях. Компонентный состав базового шлакосодержащего цемента изменяли путем введения в портландцемент разного количества молотого доменного гранулированного шлака (от 20 до 40%). Добавку молотого цеолита (природного или обожженного) вводили в вяжущую композицию в количестве 5, 10 и 15% от массы цемента. Сырьевую смесь для получения покрытия получали смешиванием вяжущего вещества и мелкого песка крупностью меньше 0,63 мм в соотношении 1:1,5. Исследованиями установлено, что введение в состав шлакосодержащего цемента (70% портландцемент + 30% шлак) 5% добавки обожженного цеолита позволяет получить покрытие с достаточной кинетикой набора прочности в начальные сроки твердения (на 1,2,3 сутки $R_{сж}$ составляет 3,5, 4 и 5,5 МПа соответственно) при незначительном водопоглощении через 24 часа (W_m=0,45%).

шлакосодержащий цемент, природный и обожженный цеолит, прочность в ранние сроки твердения, водопоглощение, гидроизоляция бетонной поверхности, водонепроницаемость

K. K. PUSHKAROVA, M. V. SUKHANEVYCH, K. V. BONDAR, A. S. MARTSYKH

SLAG-CONTAINING CEMENTS, MODIFIED BY ZEOLITES, AS A BASIS FOR WATERPROOFING MORTARS

Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture

The possibility of using slag-containing cement for waterproofing materials penetrating has been established. Slag-containing cements consisting of Portland cement PC 500, the granulated blast furnace slag, modifiers of natural and burned zeolite (clinoptilolite) taken in different ratio were investigated. The component composition of the base slag-containing cement altered by introducing different amounts of Portland cement with ground granulated blast furnace slag (from 20 to 40%). Additive ground zeolite (natural or burned) was injected into the binding compositions in an amount of 5, 10 and 15% by weight of cement. Raw mix for coating obtained by mixing the binder and fine sand grain size is less than 0.63 mm in the ratio of 1:1,5. Investigations have shown that the introduction of the slag-containing cement (70% Portland cement and 30% slag), 5% additive burned zeolite can get coverage with reasonable kinetics of recruitment strength in the initial stages of hardening (for day 1,2,3 R is 3,5, 4 and 55 MPa, respectively) with very little water absorption after 24 hours (W_m = 0,45%).

slag-containing cement, natural and burned zeolite, strength in the early period of hardening, water absorption, waterproofing concrete surface, waterproof

Пушкарьова Катерина Костянтинівна — доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: композиційні матеріали спеціального призначення на основі лужних в'яжучих систем.
Суханевич Марина Володимирівна — доцент кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: гідроізоляційні матеріали на основі композиційних цементів, модифікованих природними та штучними добавками.
Бондар Катерина Володимирівна — студентка 5 курсу будівельно-технологічного факультету Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: гідроізоляційні матеріали на основі композиційних цементів, модифікованих природними та штучними добавками.
Марцих Артур Сергійович — студент 3 курсу будівельно-технологічного факультету Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: гідроізоляційні матеріали на основі композиційних цементів.

Пушкарева Екатерина Константиновна — доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: композиционные материалы специального назначения на основе щелочных вяжущих систем.
Суханевич Марина Владимировна — доцент кафедры строительных материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: гидроизоляционные материалы на основе композиционных цементов, модифицированных природными и искусственными добавками.
Бондарь Екатерина Владимировна — студентка 5 курса строительно-технологического факультета Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: гидроизоляционные материалы на основе композиционных цементов, модифицированных природными и искусственными добавками.
Марцих Артур Сергеевич — студент 3 курса строительно-технологического факультета Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: гидроизоляционные материалы на основе композиционных цементов.

Pushkareva Kateryna Konstyantynivna — doctor of Engineering sciences, professor, the Head of the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: composite materials of special purpose on the basis of alkaline binding systems.
Sukhanevych Maryna Volodymyrivna — PhD., assistant professor of the "Building Materials" Chair of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: waterproofing materials on the basis of the composite cements modified by natural and artificial additives.
Bondar Kateryna Volodymyrivna — a 5-year student of the Construction Technological department of Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: waterproofing materials on the basis of the composite cements modified by natural and artificial additives.
Martsykh Artur Sergiyovych — a 3-year student of the Construction Technological department of Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: waterproofing materials on the basis of the composite cements.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 625.852

Б. С. РАДОВСКИЙ
Internet Laboratories, Inc., США

ОБ ЭВОЛЮЦИИ КРИТЕРИЯ КУЛОНА: ОТ СТРОИТЕЛЬСТВА ФОРТИФИКАЦИОННЫХ СООРУЖЕНИЙ ДО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ДОРОГ

Представлен исторический аспект развития и применения закона трения Кулона. Показана его взаимосвязь с теорией Мора. Прокомментированы особенности применения критерия Кулона для определения наиболее опасной площадки сдвига в грунтах. Показано, что критерий Кулона имеет ряд ограничений и недостатков — он не учитывает вид напряженного состояния, поскольку в нем используются только два главных напряжения σ_1 и σ_3, но не учитывается σ_2. В опытах с постоянной скоростью сдвига было установлено, что угол внутреннего трения зависит от деформации сдвига. Сцепление же для ряда материалов зависит от скорости сдвига, среди таких материалов и асфальтобетон. Сдвиг в зернистых материалах сопровождается локализацией перемещений частиц в узкой зоне порядка нескольких диаметров зерен, за счет которой происходит большая часть сдвиговой деформации. "Плоскость сдвига" по Кулону не является плоскостью в математическом смысле этого слова — полосой нулевой толщины, а представляет собой зону шириной в несколько зерен. Чтобы сдвиг произошел, надо затратить работу на разрыхление материала в этой зоне против действия нормального давления. Поэтому предельное сопротивление сдвигу зернистых материалов в конструкции зависит от свойств окружающих слоев.

трение, сцепление, круги Мора, сдвиг, активное напряжение сдвига

Военный инженер-строитель Ш. Кулон (Ch. Coulomb 1736-1806), после выхода на пенсию, внес фундаментальный вклад в науку об электричестве и магнетизме, применил к грунту закон сухого трения, который до него в1699 г. предложил для пары твердых тел Г. Амонтон (G. Amonton 1663-1705).

Закон Амонтона (как позднее выяснилось, известный еще Леонардо Да Винчи) утверждал, что сила F, необходимая для сдвига одного из соприкасающихся тел относительно другого, прямо пропорциональна силе P, прижимающей эти тела друг к другу: F= μP, где μ — коэффициент трения-скольжения. Закон трения Амонтона замечателен тем, что сила трения F зависит от рода соприкасающихся тел, но не зависит от площади поверхности их контакта, что противоречит интуиции. Эмпирический закон Амонтона утверждал, что коэффициент трения между всеми твердыми телами равен 1/3.

Лишь во второй половине XX века выяснилось, что на самом деле сила трения пропорциональна "истинной" площади контакта, и в этом смысле второй закон трения Амонтона является частным, хотя и чрезвычайно распространенным случаем, когда истинная площадь контакта линейно зависит от кажущейся площади.

Ш. Кулон в 1773 г. экспериментально проверил применимость выражаемой формулой F= μP концепции Амонтона к грунтам и обобщил закон Амонтона, впервые введя понятие о прочности грунта на сдвиг в виде суммы двух слагаемых, первое из которых, как и у Амонтона, пропорционально нормальному напряжению, но второе от него не зависит:

$$\tau_f = \sigma_f \mu + c, \tag{1}$$

где τ_f — касательное напряжение в момент разрушения путем необратимого сдвига,

© Б. С. Радовский, 2010

σ_f — нормальное напряжение в тот же момент времени (сжимающее напряжение принято положительным);

μ — коэффициент "внутреннего" трения грунта, часто выражаемый через так называемый угол внутреннего трения φ равенством $\mu = tg\varphi$, введенный в связи с широко известным понятием об угле естественного откоса;

c — когезия (внутреннее сцепление, обусловленное капиллярными силами и связями между частицами).

При этом Ш. Кулон в своем "Мемуаре" (доложен в Парижской Академии наук в 1773 г., опубликован в 1776 г.) использовал понятия "сила трения" (без слова "внутреннего") и "сила сцепления", поскольку понятия о напряжении тогда еще не существовало — его ввел Л. Коши в 1822 г.

Итак, по Кулону, при сдвиге грунта одна его часть скользит по другой, причем поверхность, по которой это происходит, является математической поверхностью, то есть имеющей нулевую толщину, хотя грунт состоит из отдельных зерен конечных размеров.

Капитан Ш. Кулон 8 лет руководил строительством фортификационных сооружений на острове Мартиника, где под его началом работали 1500 строителей. Свой закон он сформулировал для расчета высоких подпорных стен, когда ему потребовалось определить вес грунтового "клина", который стена должна была удерживать без опрокидывания. Берега были обрывистые. Расход материалов на стены зависел от их геометрических размеров, а метода расчета не было. Там же он поставил много опытов по определению характеристик трения и сцепления грунтов и разработал метод расчета как подпорных стен, так и арок. Выйдя на военную пенсию с подорванным здоровьем и став в 1781 г. академиком по классу механики, в 45 лет он занялся магнетизмом и электричеством, изобрел крутильные весы для усовершенствования компаса и открыл основной закон электростатики, названный его именем.

В 1900 г. О. Мор, пользуясь предложенным им графическим построением кругов напряжений, обобщил линейную правую часть выражения (1) в виде криволинейной огибающей так называемых предельных кругов, т.е. линейную зависимость (1) он заменил некоторой экспериментально подбираемой зависимостью $\tau_f(\sigma_f)$ предельного касательного напряжения от нормального по той же площадке. Графическое представление закона Кулона в виде кругов Мора было удобным для восприятия и, в сущности, изначально было разработано О. Мором для наглядности. Круг Мора для этого используется и теперь. Никакой новой идеи так называемый критерий Кулона-Мора по сравнению с критерием Кулона не содержит, если речь идет о линейной связи между предельным касательным напряжением и нормальным давлением. Однако экспериментально подбираемая зависимость $\tau_f(\sigma_f)$ расширила область применения этого критерия, который в связи с этим стали называть критерием Кулона-Мора.

К. Терцаги, написавший первую книгу по механике грунтов, после некоторых сомнений принял критерий прочности Ш. Кулона, но вычел из нормального напряжения в грунте давление в воде, заполняющей поры, и ввел понятие об эффективных напряжениях в скелете грунта ($\sigma' = \sigma_f - u$) и, соответственно, об эффективных угле внутреннего трения и сцеплении. Основные положения гипотезы Кулона были сохранены.

Механика грунтов как наука началась с критерия Кулона, а сформировалась в 1920-х благодаря предложенной К. Терцаги теории консолидации грунтов, которая позволила прогнозировать осадку сооружений во времени.

На практике необходимо использовать критерий прочности Кулона для произвольной точки грунтового массива. По Кулону, сдвиг по рассматриваемой площадке (с нормалью) не произойдет, если абсолютная величина касательного напряжения меньше сопротивления сдвигу

$$|\tau_n| \le \sigma_n tg(\varphi) + c, \qquad (2)$$

причем $\sigma_n \ge -c/tg(\varphi)$, т.к. в отсутствие касательных напряжений сдвига нет.

Чтобы использовать критерий Кулона, в произвольной точке грунтового массива, находят компоненты напряжений в соответствии с теорией упругости, а затем определяют главные нормальные напряжения $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ (считая сжимающее напряжение положительным). Положение наиболее опасной площадки в рассматриваемой точке М (рис. 1) определяют, выразив вначале напряжения по площадке, расположенной под углом α к той площадке, по которой действует напряжение σ_3,

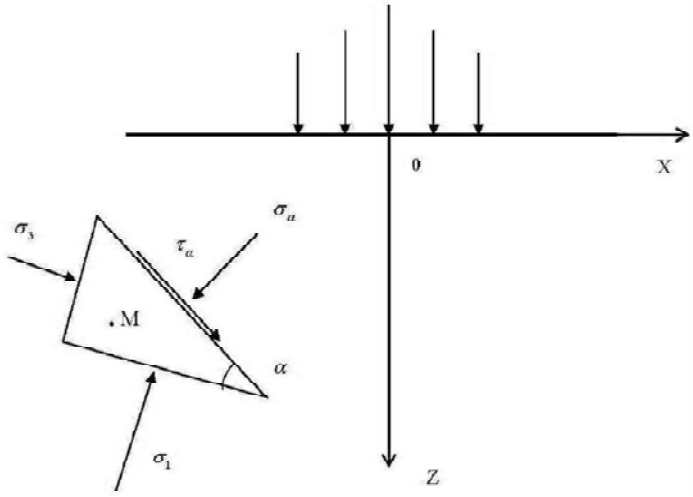


Рисунок 1 — Схема к определению наибольшего активного напряжения сдвига в некоторой точке массива.

через главные напряжения по известным формулам (теории упругости и сопротивления материалов) $\sigma_\alpha(\alpha)=\sigma_1\cos^2(\alpha)+\sigma_3\sin^2(\alpha)$, $\tau_\alpha(\alpha)=\dfrac{(\sigma_1-\sigma_3)}{2}\sin(2\alpha)$, причем в последнем равенстве $\tau_\alpha(\alpha)=|\tau_\alpha(\alpha)|$, т.к. $\sigma_1>\sigma_3$ и $0<\alpha<\pi/2$.

Наиболее опасной по критерию Кулона считается та площадка, для которой разность между касательным напряжением и сопротивлением сдвигу является максимальной, т.е. та, для которой имеет максимум выражение

$$R=|\tau_\alpha(\alpha)|-[\sigma_\alpha(\alpha)tg(\varphi)+c]. \tag{3}$$

После дифференцирования этой разности $\dfrac{d}{d\alpha}\left\{\dfrac{(\sigma_1-\sigma_3)}{2}\sin(2\alpha)-\left[\sigma_1\cos^2(\alpha)+\sigma_3\sin^2(\alpha)\right]tg(\varphi)-c\right\}$, положение наиболее опасной площадки определяется из уравнения $(\sigma_1-\sigma_3)\cos(2\alpha_m)+(\sigma_1-\sigma_3)\sin(2\alpha_m)tg(\varphi)=0$, корнем которого является

$$\alpha_m=\frac{\pi}{4}+\frac{\varphi}{2}\cdot \tag{4}$$

Подстановка этого значения α в выражение (3) дает после упрощений следующее максимальное значение разности R между абсолютной величиной касательного напряжения и сопротивлением сдвигу

$$R_m=\frac{1}{2\cos(\varphi)}\left[(\sigma_1-\sigma_3)-(\sigma_1+\sigma_3)\sin(\varphi)\right]-c. \tag{5}$$

По критерию Кулона, во избежание сдвига эта разность должна быть отрицательной (R_m<0), откуда и следует условие прочности в том виде, в котором оно записано в инструкциях по расчету дорожных одежд (ВСН 46-72 и ВСН 46-83):

$$\frac{1}{2\cos(\varphi)}\left[(\sigma_1-\sigma_3)-(\sigma_1+\sigma_3)\sin(\varphi)\right]<c. \tag{6}$$

Правая часть неравенства (6) была для удобства названа А. М. Кривисским активным напряжением сдвига, когда он предложил рассчитывать толщину дорожной одежды по критерию "местного" предельного равновесия при сдвиге в грунте земляного полотна[1]. Так предложенный Ш. Кулоном критерий спустя почти 200 лет стал неотъемлемой составляющей расчета дорожных одежд.

В механике грунтов при расчете откосов и подпорных стен на устойчивость условие прочности Кулона (6) записывают традиционно в форме, решенной относительно наименьшего из главных напряжений:

$$\sigma_3 > \sigma_1 tg^2(45^0 - \varphi/2) - 2c \cdot tg(45^0 - \varphi/2). \quad (7)$$

Для несвязных зернистых материалов (песка, щебня, гравия) в сухом состоянии когезия (сцепление) c =0 и тогда условие прочности Кулона в форме (6) принимает вид

$$(\sigma_1 - \sigma_3) - (\sigma_1 + \sigma_3)\sin(\varphi) < 0, \quad (8)$$

а в форме (7) — вид

$$\sigma_3 > \sigma_1 tg^2(45^0 - \varphi/2). \quad (9)$$

Пластическим течением является состояние, в котором сдвиг происходит без увеличения напряжений. При этом абсолютная величина касательного напряжения равна сопротивлению сдвигу, т.е. R_m=0, и неравенства (8) и (9) для несвязных материалов при сдвиговом течении превращаются в равенства

$$(\sigma_1 - \sigma_3) - (\sigma_1 + \sigma_3)\sin(\varphi) = 0, \quad (10)$$

$$\sigma_3 = \sigma_1 tg^2(45^0 - \varphi/2). \quad (11)$$

Равенствами (10) или (11), в частности, пользуются при определении угла внутреннего трения по результатам испытания несвязного материала в приборе трехосного сжатия. Например, из равенства (10) следует формула

$$\varphi = arc\sin\left(\frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_3} - 1}{\frac{\sigma_1}{\sigma_3} + 1}\right), \quad (12)$$

для расчета угла внутреннего трения несвязного грунта.

Критерий Кулона (2) много лет широко использовался в практике проектирования различных сооружений, взаимодействующих с грунтом. Его успешно применяли как для нескальных грунтов (песчаных, глинистых), так и для горных пород. Его использовали даже для металлов. Критерий Кулона оказал влияние на предложенные впоследствии критерии теории пластичности: А. Э. Треска, Р. Э. Мизеса и др. Его до сих пор используют для металлов, причем часто он дает результаты, лучше отвечающие опытам, чем другие критерии (см., например, недавно опубликованную книгу Потапова, Ярцев. Механика материалов при сложном напряженном состоянии [2]).

Заключение

Со временем выяснилось, что критерий Кулона имеет ряд ограничений и недостатков.

1. Он не учитывает вид напряженного состояния, поскольку в нем используются только 2 главных напряжения σ_1 и σ_3, но не учитывается σ_2. Оказалось, что вносимая этим погрешность достигает 17%.

2. В опытах с постоянной скоростью сдвига было установлено, что угол внутреннего трения зависит от деформации сдвига. Сцепление же для ряда материалов, зависит от скорости сдвига, среди таких материалов и асфальтобетон.

3. Сдвиг в зернистых материалах, подобных щебню и песку, сопровождается локализацией перемещений частиц в узкой зоне порядка нескольких диаметров зерен, за счет которой происходит большая часть сдвиговой деформации. "Плоскость сдвига" по Кулону, как выяснилось, не является плоскостью в математическом смысле этого слова — полосой нулевой толщины, а представляет собой зону шириной в несколько зерен. Чтобы сдвиг произошел, надо затратить работу на разрыхление материала в этой зоне против действия нормального давления. Поэтому предельное сопротивление сдвигу зернистых материалов в конструкции зависит от свойств окружающих слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривисский А. М. Новые схемы для расчета нежестких дорожных одежд / А. М. Кривисский. — М.: Автотрансиздат, 1961. - 79 с.
2. Механика материалов при сложном напряженном состоянии: Как прогнозируют предельные напряжения? / Л. Б. Потапова, В. П. Ярцев. — М.: Машиностроение-1, 2005. — 242.

Б. С. РАДОВСЬКИЙ

ПРО ЕВОЛЮЦІЮ КРИТЕРІЮ КУЛОНА: ВІД БУДІВНИЦТВА ФОРТИФІКАЦІЙНИХ СПОРУД ДО ПРОЕКТУВАННЯ ДОРІГ

Internet Laboratories, Inc., США

Наведено історичний аспект розвитку використання закону тертя Кулона. Показано взаємозв'язок його з теорією Мору. Прокоментовані особливості використання критерію Кулона для визначення найбільш небезпечного майданчика зсуву в ґрунтах. Показано, що критерій Кулона має ряд обмежень та недоліків — він не враховує вид напруженого стану, оскільки в ньому використовуються тільки два головних напруження σ_1 і σ_3, але не враховується σ_2. В дослідах з постійною швидкістю зсуву було встановлено, що кут внутрішнього тертя залежить від деформації зсуву. Зчеплення ж для низки матеріалів залежить від швидкості зсуву, серед таких матеріалів й асфальтобетон. Зсув в зернистих матеріалах супроводжується локалізацією переміщень частинок у вузькій зоні порядку декількох діаметрів зерен, за рахунок якої відбувається більша частина зсувної деформації. "Площина зсуву" за Кулоном не є площиною в математичному розумінні цього слова — смугою нульової товщини, а являє собою зону шириною у декілька зерен. Щоб зсув відбувся, необхідно затратити роботу на розпушення матеріалу в цій зоні проти дії нормального тиску. Тому граничний опір зсуву зернистих матеріалів в конструкції залежить від властивостей оточуючих шарів.

тертя, зчеплення, круги Мору, зсув, активне напруження зсуву

B. S. RADOVSKIY

ABOUT THE EVOLUTION OF COULOMB'S CRITERION: FROM BUILDING OF FORTIFICATION BUILDINGS TO DESIGNING OF ROADS

Internet Laboratories, Inc., USA

The historical aspect of development and application of Coulomb's law about friction is presented. Its interconnection with the mire's theory has been shown. Peculiarities of application Coulomb's criterion for determination of the most dangerous platform of shear in soils was commented. It was shown that the Coulomb's criterion has a range of limitations and faults — it does not take into account the type of the tense state, as there are used only two main tensions and so, buts not taken into account. In the experiments with permanent speed of shear it was established, that the angle of internal friction depends on shear deformation. The adhesion for the range of materials depends on speed of shear, among such materials as asphalt concrete. A shear in grainy materials is accompanied by localization of particles moving in order about a few diameters of grains in the narrow area, at the expense of which the shear deformation takes place. The "plane of shear" as for Coulomb is not a plane in the mathematical sense of this word — the strip of a zero thickness, butts is an area of few grains width. In order to take place a shear, it is necessary to expend work for the material mellowing in this area against the action of normal pressure. Therefore maximum resistance to the shear of grainy materials in a construction depends on properties of surrounding layers.

friction, adhesion, circles of Pestilence, shear, active tension of shear

Радовський Борис Самойлович — доктор технічних наук, професор, Internet Laboratories, Inc., США, член міжнародної Асоціації технологів бітуму і асфальтобетону (AAPT), член міжнародної Реологічної асоціації (SoR), 2002-2005 рр. — член комітету Транспортно-дослідницького відділу Академії наук США з характеристиками бітумних матеріалів.

Радовский Борис Самойлович — доктор технических наук, профессор, Internet Laboratories, Inc., США, член международной Ассоциации технологов битума и асфальтобетона (AAPT), член международной Реологической ассоциации (SoR), 2002 - 2005 гг. — член комитета Транспортно-исследовательского отдела Академии наук США по характеристикам битумных материалов.

Radovskiy Boris Samoylovich — a doctor of Engineering sciences, professor, Internet Laboratories, Inc., the USA, member of international Association of technologists of bitumen and asphalt concrete (AAPT), a member of the international Reological association (SoR), 2002-2005 is a member of the committee of Transport-Research department of the USA Academy of sciences on descriptions of bituminous materials.

УДК 666.965(063):519.2

Е. С. ШИНКЕВИЧ, Е. С. ЛУЦКИН
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАЦИИ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВАМИ В АКТИВИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

С использованием методов компьютерного материаловедения проведен анализ значимости эффектов взаимодействий между параметрами структуры и свойствами по информационно-аналитическим блокам экспериментально-статистических моделей. Такой прием позволил в ходе вычислительных экспериментов провести системный анализ трансформации этих связей и выделить наиболее чувствительные к регулированию рецептурно-технологические факторы для получения материалов с требуемыми свойствами. Использование методов компьютерного материаловедения, которые являются основой новой технологии анализа связи структуры и свойств строительных материалов, позволяет сравнивать результаты внутри эксперимента и способствует технологической интерпретации задач, решаемых с применением корреляционного анализа.

известково-кремнеземистые композиты, комплексная активация, компьютерное материаловедение, корреляционный анализ

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез ГСК (В. Михаэлис). На основе экспериментально-теоретических исследований установлена возможность реализации литьевой технологии получения силикатных материалов неавтоклавного твердения. Переход от гидротермального синтеза ГСК в автоклавах к ТВО осуществлен за счет комплексной активации [1, 2].

Литьевая технология является одной из эффективных ресурсосберегающих технологий. Широкое применение литьевая технология в последнее десятилетие получила благодаря интенсивному развитию производства и массовому применению высокоэффективных суперпластификаторов. Комплексная активация реализуется при изготовлении изделий из высокоподвижных и литых смесей.

Одним из эффектов механохимической активации, как составляющей комплексной активации, является снижение вязкости в жидких средах. Вязкость известково-кремнеземистого вяжущего при механохимической активации может быть снижена на порядок без изменения его водопотребности. Введение мелкозернистого заполнителя повышает эффективную вязкость, однако в процессе механохимической активации эффективная вязкость смеси с мелкозернистым заполнителей снижается более чем в 3 раза и достигает вязкости необработанной суспензии вяжущего [3, 4].

Этот эффект снижения вязкости использован для проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем и компенсации повышения вязкости смеси за счет введения минеральной добавки аморфной структуры.

Введение минеральной добавки приводит к повышению эффективной вязкости смеси не более чем на 10%, при том, что ранее при изготовлении силикатных неавтоклавных изделий литьевым способом (В.П. Некрасов, Э.Д. Певзнер) использование пористых добавок, содержащих аморфный кремнезем (трепелы, опоки и т.д.), приводило к существенному повышению водопотребности смесей и, как результат, к снижению морозостойкости изделий.

© Е. С. Шинкевич, Е. С. Луцкин, 2010

Таким образом, даже при введении в смесь трепела с сильно развитой площадью поверхности, совместно с мелкозернистым заполнителем, вязкость комплексно активированной смеси ниже вязкости неактивированной смеси в несколько раз.

Уменьшение вязкости за счет снижения водосодержания смеси соответствует изменению водотвердого отношения с 0.40-0.42 до 0.32-0.33. То есть, применение механохимической активации обуславливает возможность введения в смесь пористого кремнеземсодержащего компонента и мелкозернистого заполнителя при одновременном снижении водосодержания, способствуя получению высокоподвижных (ОК=12-15 см) и литых (ОК≥15 см) смесей [5].

Известково-кремнеземистое вяжущее относится к классу автоклавных, однако, по механизму твердения является разновидностью гидравлического (В. А. Волженский). Этому вяжущему присущи свойства его индивидуальных компонентов. Так, процесс самодиспергации негашеной извести, как компонента вяжущего, сопровождается значительным тепловыделением и увеличением объема при гидратации более чем в два раза. Учитывая наличие в составе вяжущего негашеной извести, часть которой находится в свободном состоянии, вплоть до этапа твердения, образующийся гидроксид кальция будет способствовать уплотнению структуры. Можно предположить, что уплотнение структуры в условиях низкого водосодержания, по сравнению с традиционной литьевой технологией, обеспечить снижения абсолютного значения усадки.

Поэтому при подборе состава силикатных композитов на основе известково-кремнеземистого вяжущего необходимо учитывать не только основные технологические свойства смеси и значения физико-механических свойств композитов, но и регулировать величину расширения, соотношение между расширением на стадии предварительного выдерживания и усадкой на стадии твердения. По данным специалистов [6], применение расширяющихся вяжущих способствует повышению устойчивости к образованию трещин.

Как следует из кинетико-математической модели [1], скорость образования гидросиликатов кальция зависит от концентрации гидроксида кальция, размера частиц трепела, а также от степени активации зерен кварца. Необходимое для получения качественной структуры и высокого уровня свойств соответствие между скоростью гидратации, скоростью увеличения (стадия предварительного выдерживания) и уменьшения (стадия ТВО) объема в период активного структурообразования устанавливается с учетом совместной активации вяжущего и мелкозернистого заполнителя.

Активация вяжущего совместно с мелкозернистым заполнителем обеспечивает повышение микротвердости в два и более раза по сравнению с неактивированными смесями. Связано это с тем, что мелкозернистый заполнитель, подвергаясь механохимической активации, выступает в роли активного компонента сырьевой смеси, а его аморфизированная поверхность — это активная подложка, на которой формируются гидросиликаты. Глубина фронта реакции на поверхности активированного зерна кварца может соответствовать десяткам мономолекулярных слоев воды в отличие от идеального кристалла кварца, глубина фронта реакции которого соответствует монослою воды. С увеличением размера зерна кварца степень аморфизации его поверхности возрастает. Повышение активности поверхности заполнителя - это один из способов, который обеспечивает повышение прочности, морозостойкости и деформативности и, как результат, долговечности бетона.

Для получения известково-кремнеземистых смесей с регулируемым в пространстве и во времени процессом формирования структуры, технологические режимы и составы необходимо назначать таким образом, чтобы направленное регулирование процессов увеличения объема извести на стадии схватывания (этап предварительного выдерживания изделий в н.у.) обеспечивало самоуплотнение силикатобетонной смеси и, по возможности, компенсировало величину усадочных деформаций (на этапе ТВО), которые свойственны изделиям, приготовленным по литьевой технологии [1].

Целью регулирования разнонаправленных градиентов деформационных процессов на стадии схватывания и твердения является формирование структуры с минимальными значениями величины усадочных деформаций. В области рекомендованных составов с минимальной величиной усадочных деформаций [2] исследованы характеристики структуры и физико-механические свойства известково-кремнеземистых композитов. Проанализировано влияние состава и условий твердения на свойства: прочность при сжатии ($R_{сж}$), на растяжение при изгибе ($R_{изг}$), морозо- (F), водо- (k_p), трещиностойкость (k_{Ic}), микротвердость (H), теплопроводность (λ), модуль упругости (E) и характеристики структуры: относительный средний размер капиллярных пор (d_k), пористость общая (P), отношение открытой к общей ($k_{нас}$), а также содержание в композитах минерального и фазового составов.

В эксперименте изучено влияние следующих факторов: величина удельной поверхности трепела как компонента вяжущего ($\upsilon_1, \upsilon_2, \upsilon_3$), длительность предварительного выдерживания в н.у. (x_4), длительность ТВО при Т=85^0 С (x_5) и содержание добавки гипса (x_6). В исследовании рассчитано два сравнимых комплекса шестифакторных ЭС моделей (рис. 1), описывающих зависимость "состав — технология — свойства" и "состав — технология — структура", что позволило изучать зависимость "характеристики структуры — свойства".

В результате анализа шестифакторных ЭС моделей, которые описывают изменение характеристик структуры и свойств под влиянием перечисленных смесевых и рецептурно- технологических факторов, установлено, что значения факторов, обеспечивающие максимум прочности, не совпадают со значениями этих же факторов, обеспечивающих минимум теплопроводности или максимум морозостойкости и других свойств.

Так, под влиянием всех шести факторов увеличение прочности, рассчитанное по полной модели, составляет 6.4 раза. При этом совместное влияние на прочность трех групп факторов: удельной поверхности трепела, режимов твердения и добавки гипса в количественном выражении равнозначно. Каждая группа факторов способна обеспечить прирост прочности более чем в два раза. Для других свойств и характеристик структуры влияние факторов и их отдельных групп факторов (блоков) иное (табл. 1).

На следующем этапе для анализа связи характеристик структуры со свойствами применен методический прием компьютерного материаловедения с использованием вычислительных экспериментов.

Предложенный методический прием позволяет оценить степени корреляционной связи как характеристики наследственного влияния параметров пространственно-временных структур дисперсных систем различного качественного и количественного состава на структуру и свойства силикатных композитов, находящихся на различных этапах структурообразования. С применением анализа корреляционной связи возможно проследить влияние степени связи характеристик структуры со свойствами.

Вычислительный эксперимент заключается в воспроизведении множества значений параметров выхода натурного эксперимента путем генерации случайных точек в факторном пространстве, что позволяет найти необходимое и минимальное число значений свойств и параметров структуры, которое дает стабильную оценку величины корреляционной связи.

В зависимости от свойств исходных компонентов, в частности, от удельной поверхности минеральной добавки и условий приготовления и режимов твердения в процессе структурообразования меняется морфология, степень гидратации, качественный и количественный состав новообразований, что соответственно меняет и степень корреляционной связи.

В ходе вычислительного эксперимента за счет выделения блоков ЭС моделей появляется возможность "расслоить" информацию, свернутую в них для анализа изменения взаимосвязи с учетом факторов в различной комбинации и в локальных областях. Анализ степени корреляции свойств с различными характеристиками структуры позволяет высказать предположения о причинах превалирующего влияния того или иного фактора.

Таблица 1 — Анализ относительного изменения свойств и характеристик структуры под влиянием состава и условий твердения

	Группы факторов	$R_{сж}$	$R_{изг}$	F	k_p	k_{Ic}	H	λ	E	d_k	$k_{нас}$
1.	Величина удельной поверхности минеральной добавки S_i (блок D)	2.1	1.3	2.5	1.1	1.6	2.6	1.6	1.2	1.9	1.3
2.	Условия твердения $\tau_{п.в}$, $\tau_{ТВО}$ (блок B)	2.1	1.1	1.0	1.2	1.5	2.2	1.5	1.1	3.5	1.3
3.	Добавка гипса $C_г$	2.2	1.2	2.0	1.3	1.0	1.4	1.0	1.0	1.6	1.1
4.	Все факторы S_i, $\tau_{п.в}$, $\tau_{ТВО}$, $C_г$ (полная модель)	6.4	2.2	4.8	1.5	3.8	6.5	3.0	1.2	3.9	1.6

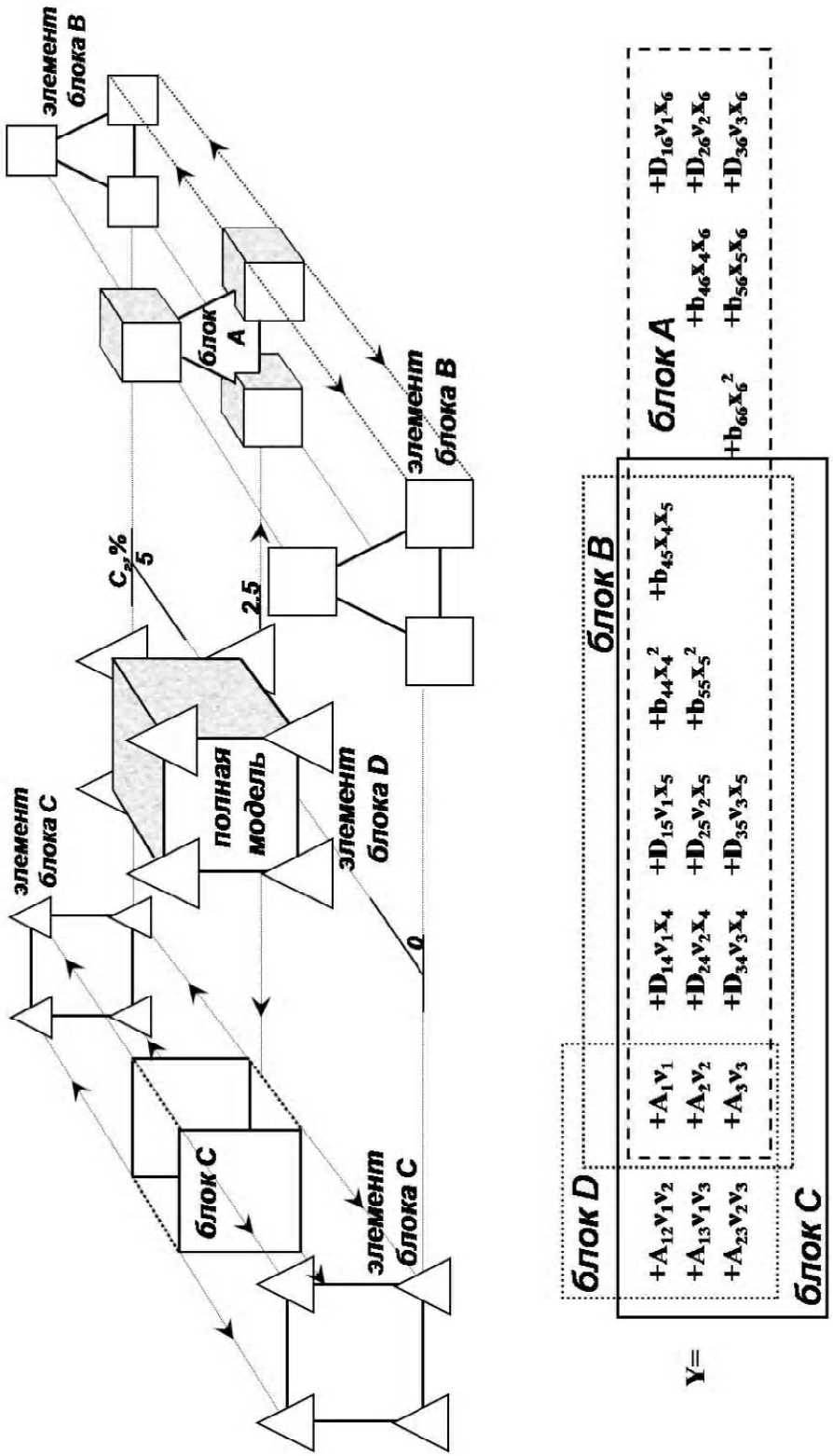


Рисунок 1 — Информационно-аналитическая блок-схема анализа структуры и свойств.

Анализ корреляционной связи свойств с характеристиками структуры, проведенный между двумя комплексами ЭС моделей показал, что степень корреляции между структурой и физико-механическими свойствами зависит от наличия или отсутствия добавки гипса, величин удельной поверхности добавки трепела и режимов твердения. Так, корреляционная связь коэффициента

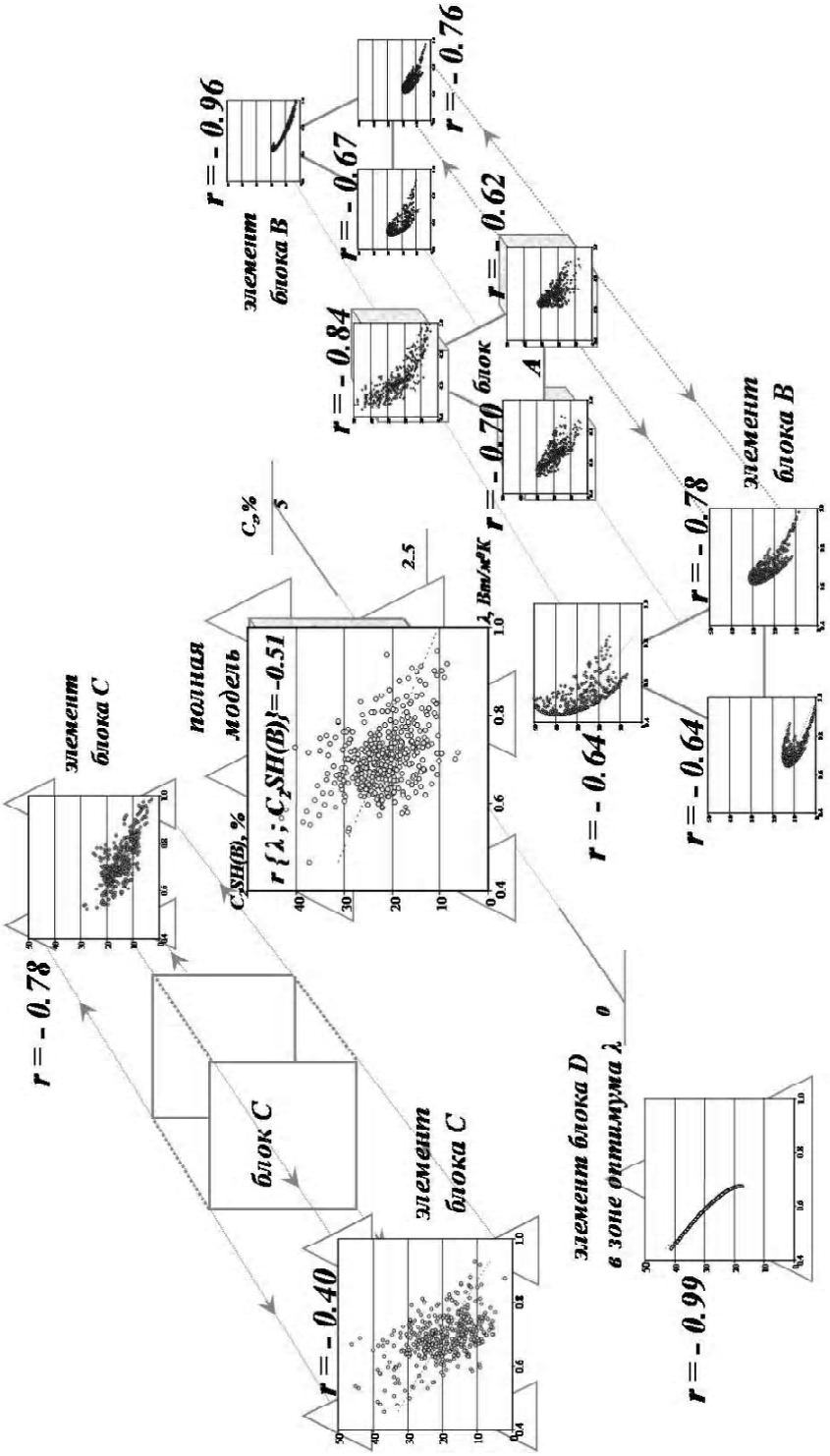


Рисунок 2 — Анализ трансформации корреляционной связи коэффициента теплопроводности λ с минералом $C_2SH(B)$ по информационно-аналитическим блокам ЭС моделей.

теплопроводности с содержанием гиллебрандита $C_2SH(B)$ изменяется в пределах $r\{\lambda;C_2SH(B)\}$= -0.4÷-0.99; в частности для составов без гипса r{λ;C2SH(B)}= -0.4, для составов, которые содержат 5% гипса $r\{\lambda;C_2SH(B)\}$= -0.78, под влиянием величин удельной поверхности добавки трепела, содержания добавки гипса и режимов твердения $r\{\lambda;C_2SH(B)\}$= -0.51, а в зоне минимума теплопроводности r{λ;C2SH(B)}= -0.99 (рис. 2).

Результаты корреляционного анализа позволили заключить, что степень корреляционной связи свойств с характеристиками структуры существенно отличается для различной удельной поверхности минеральной добавки.

Это еще раз подтверждает, что удельная поверхность минеральной добавки, изменяя условия структурообразования, влияет на характер, степень, скорость структурных превращений и морфологию новообразований. В зависимости от качественного состава исходной смеси, также существуют различия в степени корреляции свойств с характеристиками структуры.

Оценка степени тесноты связи состава, технологии, структуры со свойствами с применением методов компьютерного материаловедения, в частности, корреляционного анализа и вычислительных экспериментов, позволяет проанализировать статистические изменения степени тесноты связи состава, структуры со свойствами на каждом этапе технологического процесса при последовательном переходе от одной технологической операции к другой. Такой анализ в результате ранжирования факторов каждого этапа по степени их значимости позволил выделить определяющие факторы для каждого отдельно взятого этапа технологии.

Таким образом, показана возможность управления процессами формирования структуры и свойств композитов на основе известково-кремнеземистого вяжущего путем регулирования процессов формирования структуры во времени и пространстве за счет изменения состава вяжущего и силикатобетонной смеси, а также режимов твердения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавного твердіння [Текст] / О.С. Шинкевич: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 "Строит. матер. и изд." / Шинкевич О.С. — Одеса, 2008. — 32 с.
2. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Бондаренко Г.Г. Регулирование деформационных процессов в известково-кремнеземистых композитах [Текст] / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, Г.Г.Бондаренко // Вестник гражданских инженеров. — СПб., 2010. — №1(22). — С. 122-126.
3. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Койчев А.А., Бондаренко Г.Г. Силикатные материалы неавтоклавного твердения: технология, свойства [Текст] / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, А.А. Койчев, Г.Г.Бондаренко // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: Материалы международного конгресса: Наука и инновации в строительстве SIB 2008. — Воронеж, 2008. — Том 1. Книга 2. — С. 659-667.
4. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Бондаренко Г.Г., Доценко Ю.В. Возможности реализации механохимических явлений в производстве строительных силикатных композитов [Текст] / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин, Г.Г.Бондаренко, Ю.В. Доценко // Вестник НТУ "ХПИ". Тематический выпуск: Химия, химическая технология и экология. — Харьков: ХПИ, 2009. — №45. — С.183-188.
5. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения [Текст] / Е.С.Шинкевич, Е.С.Луцкин // Строительные материалы. — М., 2008. — № 11. — С. 15-18.
6. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь [Текст]: [Пер. с нем. А.Тулаганова под ред. П.Кривенко./ Й.Штарк, Б.Вихт. — К., 2008. — 480 с.

О. С. ШИНКЕВИЧ, Є. С. ЛУЦКИН

АНАЛІЗ ТРАНСФОРМАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ МІЖ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЯМИ В АКТИВОВАНИХ ВАПНЯНО-КРЕМНЕЗЕМИСТИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ МЕТОДІВ КОМП'ЮТЕРНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Одеська державна академія будівництва і архітектури

З використанням методів комп'ютерного матеріалознавства проведено аналіз значення ефектів взаємодій між параметрами структури і властивостями по інформаційно-аналітичних блоках експериментально-статистичних моделей. Такий прийом дозволив в ході обчислювальних експериментів провести системний аналіз трансформації цих зв'язків і виділити найбільш чутливі до регулювання рецептурно-технологічні фактори для отримання матеріалів з необхідними властивостями. Використання методів комп'ютерного матеріалознавства, які є основою нової технології аналізу зв'язку структури і властивостей будівельних матеріалів, дозволяє порівнювати результати всередині експерименту і сприяє технологічній інтерпретації завдань що вирішуються із застосуванням кореляційного аналізу.

вапняно-кремнеземні композити, комплексна активація, комп'ютерне матеріалознавство, кореляційний аналіз

O. S. SHINKEVYCH, YE. S. LUTSKIN

THE ANALYSIS OF TRANSFORMATION OF CONNECTIONS BETWEEN STRUCTURE FEATURES AND PROPERTIES IN ACTIVATED LIME-SILICA COMPOSITES ON THE BASIS OF METHODS OF COMPUTER MATERIOLOGY

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

While using of methods of computer materiology the analysis of the importance of effects of interactions between structure parameters and properties on information-analytical blocks of experimentally- and statistical models was carried out. Such method allowed to carry out the system analysis of transformation of these connections during computing experiments and to distinquish the most sensitive to regulate receptive and technological factors for reception of materials with required properties. Methods of computer materiology using being the basis new of technology of the analysis of structure connections and properties of building materials, allows to compare results inside of experiment and promotes the technological interpretation of the problems solving with application of the correlation analysis.

lime-silica composites, complex activation, computer materiology, the correlation analysis

Шинкевич Олена Святославівна — доктор технічних наук, завідувач кафедри "Процеси і апарати в технології будівельних матеріалів" Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземних композитів неавтоклавного тверднення на основі ресурсо- і енергозберігаючих технологій.

Луцкин Євген Сергійович — кандидат технічних наук, доцент кафедри "Проектування, будівництва і експлуатації автомобільних доріг" Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: аналіз взаємозв'язку між характеристиками структури і властивостями з використанням методів комп'ютерного матеріалознавства.

Шинкевич Елена Святославовна — доктор технических наук, заведующий кафедрой "Процессы и аппараты в технологии строительных материалов" Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: развитие научных основ получения известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения на основе ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Луцкин Евгений Сергеевич — кандидат технических наук, доцент кафедры "Проектирования, строительства и эксплуатации автомобильных дорог" Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: анализ взаимосвязи между характеристиками структуры и свойствами с использованием методов компьютерного материаловедения.

Shinkevych Olena Svjatoslavivna — the doctor of Engineering sciences, the Head of the "Processes and Devices in Technology of Building Materials" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of scientific bases of reception of lime-silica composites of non-autoclave hardening on the basis of saving up resources and energy technologies.

Lutskin Yevgen Sergievych — the candidate of Engineering sciences, the senior lecturer of the "Processes and Devices in Technology of Building Materials" Chair of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the analysis of interrelation between characteristics of structure and properties with use of methods of computer materiology.

УДК 666.9: 691.511: 691.316

Н. В. ЛЮБОМИРСКИЙ
Национальная академия природоохранного и курортного строительства (г. Симферополь)

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассматриваются вопросы особенности карбонизации известковых вяжущих материалов, в частности, при искусственной обработке известковых систем углекислым газом повышенной концентрации. Показано, что для протекания процесса карбонизации в системе необходимо наличие жидкости, образующей среду, в которой происходит реакция между газом и гидроксидом кальция, и в то же время требуются мероприятия по удалению из системы лишней воды, образующейся в результате химической реакции. Оптимальным способом получения прочных изделий и создания благоприятных условий для их карбонизации является прессование. В результате в течение короткого времени получается прочный и водостойкий искусственный камень с пределом прочности при сжатии до 35 МПа и коэффициентом размягчения больше 0,8.

строительные материалы, известь, карбонат кальция, углекислый газ, карбонизация, прочность на сжатие, водостойкость

Формулировка проблемы. Материалы на основе извести за счет дешевизны процесса получения известкового вяжущего являются одним из самых эффективных и перспективных видов строительных материалов. Однако, низкие эксплуатационные свойства по прочности, водостойкости и морозостойкости ограничивают области широкого их применения.

Одним из способов повышения вышеназванных свойств является перевод извести в карбонат кальция путем искусственной карбонизации изделий в специальных камерах, окружающей средой в которых является углекислый газ. Применение искусственной карбонизации является наиболее эффективным способом, который позволяет ускорить твердение известкового вяжущего и получить изделия высокой прочности и водостойкости [1]. Тем не менее, проблема получения изделий на основе извести карбонизационного твердения за последние четыре десятилетия практически не поднималась.

Анализ публикаций. Процесс карбонизации известковых материалов в естественных условиях изучен достаточно хорошо [2, 3], переход гидроксида кальция в карбонат кальция происходит в течение длительного времени и, в зависимости от условий среды, растягивается на десятилетия. Проведенные лабораторные и промышленные эксперименты [4, 5] показали, что процесс карбонизации имеет ряд особенностей и требует научного подхода для их объяснения. Применение технологического приема искусственной обработки известковых систем углекислым газом повышенной концентрации практически не изучался и также имеет ряд особенностей, которые требуют научного объяснения.

Карбонизация в общем случае представляет собой насыщение какого-либо раствора углекислым газом CO_2 с образованием различных карбонатных соединений. Это положение относится и к твердению известковых вяжущих веществ. В результате карбонизации образуется $CaCO_3$. Карбонизация негашеной извести описывается общим химическим уравнением:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O + 82кДж. \quad (1)$$

Это гетерогенная реакция, в которой твердая, жидкая и газообразная составляющие участвуют вместе. Так как химический процесс протекает на поверхности известковых зерен [1], то в любой момент времени происходит процесс взаимодействия в трех фазах:

© Н. В. Любомирский, 2010

— в жидкой фазе — диссоциация карбонатов, гидрокарбонатов, дигидрокарбонатов, угольной кислоты, абсорбция углекислого газа;

— в газообразной фазе — переход углекислого газа из газовой среды в капиллярную жидкость, испарение паров воды в процессе экзотермического нагрева;

— в твердой фазе — образование коллоидных частиц, кластеров докритического размера, посткритических ядер, кристаллов и их полиморфные переходы.

Основываясь на современных представлениях неорганической химии в области диссоциирования и ион-молекулярного взаимодействия [6], процесс карбонизации представляет собой сложные структурно-химические преобразование, проходящие в полиагрегатной и многокомпонентной системе.

Как следует из ионной природы процесса, главная реакция образования твердого осадка $CaCO_3$ происходит в жидкой составляющей системы. Поэтому газ CO_2 одновременно с твердым гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$ должны пройти через предварительный процесс растворения, прежде чем произойдет ионная реакция.

Растворение гидроксида кальция происходит на поверхности соприкосновения двух сред: жидкой — воды и твердой — гидроксида кальция. В результате реакции диссоциации гидроксид кальция диссоциирует, разлагаясь на положительно заряженный катион Ca^{2+} и два аниона OH^-:

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-. \tag{2}$$

Углекислый газ, растворяясь в воде, создает в системе угольную кислоту (H2CO3), которая, будучи двухосновной, подвергается двухступенчатой диссоциации:

$$\begin{aligned} &H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+, \\ &HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+. \end{aligned} \tag{3}$$

Таким образом, раствор насыщается ионами H^+, OH^-, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, которые взаимодействуют между собой с образованием твердого осадка $CaCO_3$. На ионный состав раствора большое значение оказывает концентрация углекислого газа, в зависимости от этого изменяется и механизм карбонизации известкового теста.

В условиях равновесия определенной концентрации карбонатов соответствует определенное количество свободной углекислоты, называемой равновесной. Состояние при этом стабильное, так как не происходит ни выпадения карбонатов, ни их дополнительного растворения [6].

При длительном пропускании двуокиси углерода карбонат кальция превращается в растворимую кислую соль — гидрокарбонат кальция [7]:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2. \tag{4}$$

Если количество растворенной углекислоты больше ее равновесной концентрации, то равновесие реакций сдвинется вправо, что приведет к растворению $CaCO_3$. Избыток H_2CO_3 сверх равновесной концентрации является агрессивной углекислотой [6].

Образовавшийся гидрокарбонат может вступить в обменную реакцию с еще не прореагировавшей гашеной известью. В результате реакции образуется карбонат кальция и вода:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca(HCO_3)^+ + OH^- + CaOH^+ + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O. \tag{5}$$

Данная реакция протекает в малых количествах и с увеличением содержания гидрокарбоната кальция в образце практически прекращается [6, 7].

При недостатке H_2CO_3 , т.е. при меньшей концентрации углекислого газа, по сравнению с равновесной концентрацией реакция протекает справа налево, что приводит к дополнительному образованию и выпадению в осадок малорастворимого карбоната кальция:

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O. \tag{6}$$

Таким образом, в процессе карбонизации по мере проникновения углекислого газа внутрь образцов по порам и капиллярам, образуется углекислая соль кальция — гидрокарбонат кальция. В результате реакций диссоциации и замещения возникает высокоионизированная среда, на поверхности соприкосновения сред (ионизированной воды с гидроксидом кальция) концентрация ионов угольной кислоты и углекислого газа падает, что создает благоприятные условия для образования

карбоната кальция — необходимого конечного продукта реакции. В связи с изменением ионного состава жидкости будет изменяться во времени pH среды [8].

Выделив характерные химические преобразования и объединив их в общую незамкнутую систему, получаем целостную структурно-химическую реакцию карбонизации извести с момента начала малой частичной диссоциации образовавшегося гидроксида кальция до структурной организации кислой соли (гидрокарбоната кальция) и карбоната кальция:

$$\begin{array}{l}
CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + OH^- + CO_2 \uparrow \leftrightarrow CaCO_3^0 \downarrow + H_2O + CO_2 \leftrightarrow Ca(HCO_3)^+ \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \\
CO_2 + H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+ + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow \boxed{H^+ + HCO_3^-} + OH^- \leftrightarrow H^+ + CO_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \updownarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (CaOH)^+ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Ca^{2+} \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{избыток } CO_2 \nearrow \quad \searrow \text{недостаток } CO_2 \\
CaCO_3^0 \downarrow + H_2O \leftarrow Ca(HCO_3)^- + OH^- + CaOH^+ + HCO_3 \leftrightarrow Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \qquad CaCO_3^0 \downarrow + H_2O.
\end{array} \quad (7)$$

В кристаллографии известно три естественных полиморфных состояния карбоната кальция - фатерит, арагонит и кальцит. Наиболее стабильной формой является кальцит. При определенных условиях в карбонизируемой известковой системе карбонат кальция может быть представлен в одном из трех данных состояний. При переходе фатерита (координационное число 12, гексагональная сингония) в арагонит (координационное число катионов 9, ромбическая сингония) и в кальцит (координационное число 6, тригональная сингония) происходит глубокая перестройка структуры, сопровождающейся разрушением первой структуры и образование новой, при этом реконструктивные превращения идут гораздо медленнее деформационных превращений. Переход арагонита в кальцит является монотропным превращением [9]. Превращение метастабильных полиморфных форм фатерит — арагонит в стабильное (кальцит) не имеет определенной температуры превращения, и может, в зависимости от скорости изменения температуры, протекать при различных температурах по всей температурной области существования стабильной формы [9].

Основной материал. Разделив процесс образования $CaCO_3$ на три условных стадии, границами которых будут являться новообразования гидрокарбоната кальция и карбоната кальция, и произведя термодинамические расчеты реакций образования и устойчивости различных форм карбоната кальция (арагонит, кальцит) и гидрокарбоната кальция, получили следующие термодинамические характеристики для каждой условной стадии химических преобразований в карбонизируемой системе (табл. 1). Для расчета использовали необходимые термодинамические константы [10].

Из табл. 1 видно, что термодинамически наиболее предпочтительна реакция образования $Ca(HCO_3)_2$, т.к. изобарно-изотермический потенциал ΔG_{298} = -2096,9 кДж/моль. Образование гидрокарбоната кальция в первые три часа карбонизации известкового теста подтверждено нами экспериментально [4]. Для получения новообразованного карбоната кальция наиболее предпочтительна схема $Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 + H_2O \rightarrow 2CaCO_3 + 3H_2O$ (энергия Гиббса ΔG_{298} образования арагонита и кальцита составляет соответственно -103,4 и -105,5 кДж/моль). В исследуемой системе при искусственной карбонизации извести при повышенных концентрациях углекислого газа образование карбоната кальция возможно по двум уравнениям химических реакций: 1) $Ca(HCO_3)_2 + H_2O + CO_2^{(нед)} \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O + 2CO_2$ и 2) $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$. Первый вариант более предпочтителен, так как ΔG_{298} в 1,65 раза больше, чем ΔG_{298} для второго уравнения химической реакции. В условиях высоких концентрациях CO_2 большая доля вероятности образования обратного перехода $Ca(HCO_3)_2$ в $Ca(OH)_2$, ΔG_{298} этого преобразования составляет -2849,8 кДж/моль.

Известковое тесто представляет собой коллоидную дисперсную систему высокой концентрации, в которой твердые частицы гидроксида кальция окружены дисперсной средой, и последняя, будучи непрерывной, в значительной степени будет препятствовать прохождению реакции карбонизации с высокой скоростью. Поскольку процесс образования карбоната кальция связан с реакцией с двумя химически разнородными компонентами — газообразным и твердым, то нельзя обойти вниманием теории двойного электрического слоя Геймгольца и диффузного двойного слоя Гюи-Чапмена [11]. Этот слой оказывает сильное влияние на подвижность заряженных коллоидных частиц, на течение

Таблица 1 — Результаты расчета ΔH_{298}, ΔS_{298} и ΔG_{298} для реакций образования гидрокарбоната кальция, арагонита и кальцита при искусственной карбонизации извести

Стадия	Химическая реакция	ΔH_{298}, кДж/моль	ΔS_{298}, Дж/(моль·К)	ΔG_{298}, кДж/моль
1	$Ca(OH)_2 + H_2O + 2CO_2^{(изб)} \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + H_2O$	-2210,5	-381,58	-2096,9
2	$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 + H_2O \rightarrow 2CaCO_3 + 3H_2O$			
	$CaCO_3$ – арагонит	-72,25	104,52	-103,4
	$CaCO_3$ – кальцит	-71,85	112,92	-105,5
	$Ca(HCO_3)_2 + H_2O + CO_2^{(нед)} \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O + 2CO_2$			
	$CaCO_3$ – арагонит	40,37	312,96	-52,9
	$CaCO_3$ – кальцит	40,57	317	-53,9
3	$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$			
	$CaCO_3$ – арагонит	40,37	243,05	-32,1
	$CaCO_3$ – кальцит	40,57	247,25	-33,1
	$CaCO_3 + H_2O + CO_2^{(изб)} \rightarrow Ca(HCO_3)_2$			
	$CaCO_3$ – арагонит	-16,0	-46,45	-2,2
	$CaCO_3$ – кальцит	-16,2	-50,65	-1,1
	$Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O + CO_2^{(изб)} \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2O + 3CO_2$	-2736,0	382	-2849,8

жидкости в пористом теле, на свойства пористых систем. Из этой теории следует, что реакция образования твердого осадка $CaCO_3$ может происходить в ограниченных пределах на внешней поверхности известкового теста.

Учитывая незначительную величину поверхности реакции карбонизации в сравнении с большим количеством материала и небольшой диффузией растворенного гидроксида кальция из центра к поверхности известкового теста, можно сделать вывод, что практически не может быть карбонизации всей массы. Даже если реакция будет происходить в нескольких точках внутри известкового теста, то вода, являющаяся одним из продуктов химической реакции, заполнит пустоты и остановит реакцию.

Чтобы химическая реакция карбонизации происходила с большой скоростью, следует подвергать действию реакции большую величину общей поверхности известкового теста, принимая во внимание, что в течение всего времени обработки известкового теста углекислым газом проходы, ведущие к новым поверхностям, снаружи не будут блокированы водой, полученной из химической реакции. Однако, в то же время, в процессе реакции карбонизации в системе должно оставаться достаточное количество жидкости, образующей среду, в которой будет происходить реакция между газом и твердым гидратом.

Известковое тесто построено из микроскопических отдельных систем, где каждая система состоит из твердой частицы, окруженной слоем жидкости [2]. В течение процесса карбонизации известкового теста каждая микроскопическая система реагирует отдельно и независимо. Осаждение карбоната кальция, очевидно, начинается в каждой системе в нескольких активных ядрах (получаемых из примесей). Осадок карбоната увеличивается непрерывно в каждой отдельной системе, пока целая частица гидрата не превратится в карбонат. Силы, действующие между частицами в новом карбонизированном веществе, будут иметь такую же природу, что и силы, ранее действовавшие в гидратированном известковом тесте. Таким образом, полученный материал, очевидно, будет обладать низкой механической прочностью, такой же, как и у просушенного известкового теста.

Чтобы получить искусственно карбонизированный материал с высокой прочностью, необходимо

иметь дело с силами, действующими между различными частицами. Необходимого эффекта можно достичь путем искусственного создания контактов между частицами вещества с помощью способа полусухого прессования сырьевой смеси [12].

Для подтверждения данного предположения в лабораторных условиях были произведены серии опытов по карбонизации образцов-цилиндров диаметром 0,03 м из известкового теста различной влажностью (12,5-22,5% мас.), сформованных при удельном давлении прессования 5-25 МПа. В результате карбонизации образцов в среде углекислого газа высоких концентраций (90-100 %) были получены следующие результаты. Прочность на сжатие опытных образцов после выдерживания их в среде углекислого газа в течение 1 ч превышает прочность образцов до карбонизации в среднем в 3 раза, при карбонизации в течение 3 ч — в 5,5 раза, 6 ч — в 7 раз, 18 ч — в 8,5 раз и достигает значения 35 МПа в зависимости от начальной влажности известкового теста и удельного давления прессования. Коэффициент размягчения достигает показателя 0,8 -0,9, что позволяет классифицировать получаемый строительный материал как водостойкий.

Выводы. Таким образом, искусственная карбонизация известкового теста, несмотря на неоднозначность процесса искусственной карбонизации извести, позволяет в короткие сроки (в течение нескольких часов) получать прочный и водостойкий искусственный камень с прочностью при сжатии 35 МПа и коэффициентом размягчения больше 0,8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков А.А. Дополнения к "Курсу общей металлургии". Гл. III. Общие физико-химические условия превращения / Байков А.А. Собрание трудов. - М. - Л: Изд. и 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. — III т. — С. 306-341.
2. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building // Rock Products. — 1956. — August. — P. 182-186.
3. Хинт И.А. Твердение известково-песчаных материалов при обычной температуре // Бюллетень научно-технической информации "Силикальцит". — Таллин — 1960. — №5. — С. 59-71.
4. Любомирский Н.В. Обоснование принципов формирования структуры портландитовых систем при обработке их углекислым газом // Сб. научн. трудов Строительство, материаловедение, машиностроение. — Дн-вск: ПГАСА. — 2009. — Вып. 50. — С. 348-356.
5. Любомирський М.В., Бахтін О.С., Акімов А.М. Оптимізація умов одержання будівельних матеріалів на основі вапняно-карбонатних композицій карбонізаційного твердіння // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. — Луганськ: Видавництво ЛНАУ. — 2010. — № 14. — С. 334-343.
6. Карапетьянц М. Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1994. — 592 с.
7. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. — М.: Высш. школа, 1989. — 384 с.
8. Gebauer D., Volkel A., Colfen H. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. — Science 322. — 2008. — 1819(2008). (www.sciencemag.org/cqi/content/full/322/5909/1819/DC1).
9. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. — М.: Госиздат, 1951. — 530 с.
10. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. — М.: Госхимиздат, 1965. — 160 с.
11. Кубасов В.Л., Зарецкий С.А. Основы электрохимии. — М.: Химия, 1985. — 168 с.
12. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунов С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. — К.: Высшая школа, 1991. — 243 с.

М. В. ЛЮБОМИРСЬКИЙ

ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНІЗАЦІЇ ВАПНЯНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Національна академія природоохоронного і курортного будівництва (м. Сімферополь)

Розглядаються питання особливостей карбонізації вапняних в'яжучих матеріалів, зокрема, при штучній обробці вапняних систем вуглекислим газом підвищеної концентрації. Показано, що для протікання процесу карбонізації в системі необхідно наявність рідини, що утворює середовище, в якому проходить реакція між газом і гідроксидом кальцію, і в той же час потрібні додаткові дії по видаленню із системи залишки води, яка утворюється в результаті хімічної реакції. Оптимальним способом одержання міцних виробів та створення сприятливих умов для їхньої карбонізації є пресування. В результаті протягом короткого часу можливо одержати міцний та водостійкий штучний камінь з межею міцності при стиску до 35 МПа і коефіцієнтом розм'якшення більшим 0,8.

будівельні матеріали, вапно, карбонат кальцію, вуглекислий газ, карбонізація, міцність на стиск, водостійкість

M. V. LYUBOMIRSKIY

FEATURES OF LIME BINDING MATERIALS CARBONATION

National Academy of Environmental Protection and Resort Development (Simferopol)

The questions of feature of carbonization of lime binding materials are examined, in particular, while artificial treatment of lime systems by carbon dioxide of the high concentration. It is shown that for occurring of carbonization it is necessary the liquid availability formatting surroundings where the reaction between gas and calcium hydroxide, takes place measures for at the same time deleting the superfluous waten put of system appearing as a result of chemical reaction are required. The optimum method for durable wares receiving and creation of favorable terms for their carbonization in pressing. As a result during short time the durable and water-resistance artificial stone heist been got with the durability limit while compression to 35 MPa and softening coefficient more than 0,8.

building materials, lime, calcium carbonate, carbon dioxide, carbonation, durability on the compression, water-resistance

Любомирський Микола Володимирович — кандидат технічних наук, доцент, проректор з наукової роботи, доцент кафедри технології будівельних конструкцій і будівельних матеріалів Національної академії природоохоронного і курортного будівництва (м. Сімферополь, АР Крим). Наукові інтереси: вапняні матеріали, в'яжучі на основі вапна карбонізаційного тверднення.

Любомирский Николай Владимирович — кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе, доцент кафедры технологии строительных конструкций и строительных материалов Национальной академии природоохранного и курортного строительства (г. Симферополь, АР Крым). Научные интересы: известковые материалы, вяжущие на основе извести карбонизационного твердения.

Lyubomirskiy Mykola Volodymyroysh — PhD, Vince-principal on the Scientific work, assistant professor of "Technology of Building Structures and Building Materials" Chair of National Academy of Environmental Protection and Resort Development (Simferopol). Scientific interest: lime materials, bindings on the base of lime of carbonization hardening.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.973.3: 666.973.6

В. А. МАРТЫНЕНКО, Н. В. МОРОЗОВА
Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ СЕМИНАРЫ "ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ"

Появление современных технологий газобетонных изделий зарубежных фирм в конце XX века в Республике Беларусь, России способствовало быстрому распространению их и завоеванию определенного сегмента рынка стеновых материалов. Изучение их опыта производства и применения, а также опыта ряда европейских стран привело к выводу, что в Украине большинство проектировщиков и строителей досконально не знают эксплуатационные преимущества этого материала. Чтобы увеличить производство и применение газобетонных изделий, необходимо начать широкую информационную работу среди потребителей, которую целенаправленно можно проводить в рамках украинских семинаров или конференций. В статье отражен опыт проведения научно-практических семинаров по производству и применению автоклавного газобетона в Украине. Подробно рассказано о проведении последнего семинара в 2009 году, а также отмечено значение подобных мероприятий на развитие этой отрасли промышленности.

газобетонные изделия, технология, оборудование, научно-практические семинары, конференции

В начале 2000-х годов наблюдалась тенденция увеличения объемов строительства в Украине. За кризисные годы 90-х годов были потеряны многие заводы сборного железобетона стройиндустрии. Не минула печальная участь и некоторые, как действовавшие, так и не достроенные заводы газобетонных изделий автоклавного твердения. Однако, в соседних странах, как, например, в Республике Беларусь и Польше производство газобетонных изделий увеличивалось, они успешно использовались для эффективного энергосберегающего каркасно-монолитного и малоэтажного индивидуального строительства. Именно ячеистобетонные изделия со средней плотностью 500 кг/м^3 и менее обеспечивают возведение однослойных стен во всех климатических зонах Украины [1]. Увеличение объемов газобетонных изделий связано с использованием прогрессивной резательной технологии и получением изделий точных геометрических размеров [2, 3, 4]. В 60-е годы прошлого столетия Польша поставила в СССР основное технологическое оборудование для 10-ти заводов по производству изделий из газобетона автоклавного твердения. В основном армированные газобетонные изделия изготавливались в единичных формах. Нужно отметить, что поставка этого оборудования, его принципиальные технические решения и сама технология уже не являлись на тот момент самыми передовыми. Уже в то время передовые немецкие фирмы овладевали резательной технологией мелкоштучных не армированных и крупноразмерных армированных газобетонных изделий. Причем, тепловлажностная обработка газобетонных изделий проводилась без форм, что обеспечивало увеличение коэффициента загрузки автоклавов с 0,15...0,25 до 0,35...0,4. Соответственно, это снижало энергозатраты на ее проведение [2, 3]. На то время известные немецкие фирмы "Хебель" и "Итонг" и ряд других фирм некоторых стран лидировали по продажам комплектной поставки оборудования для линий по производству изделий автоклавного твердения. Это потом, как дополнительный вид деятельности, в этот рынок успешно вышли фирмы: "Верхан", "Маза-Хенке", "Хёттен".

В 70-80 г. в СССР было разработано и использовалось формовочно-резательное оборудование "Универсал-60", которое не обеспечивало по всем геометрическим размерам точных параметров [3, 4]. Это в совокупности с другими причинами и привело к невозможности массового использования

© В. А. Мартыненко, Н. В. Морозова, 2010

газобетонных изделий в энергосберегающих конструкциях ограждающих стен отапливаемых зданий. Появление современных производств зарубежных фирм в конце XX века в Республике Беларусь, России способствовало быстрому распространению их и завоеванию определенного сегмента рынка стеновых материалов. Изучение их опыта производства и применения, а также опыта ряда европейских стран привело к выводу, что в нашей стране большинство проектировщиков и строителей досконально не знают эксплуатационные преимущества этого материала. Чтобы увеличить производство и применение газобетонных изделий, необходимо было начать широкую информационную работу среди потребителей, которую целенаправленно можно проводить в рамках украинских семинаров или конференций.

Поэтому, в 2003 г. лаборатория ячеистых бетонов ПГАСА, при поддержке ректора академии проф. В.И. Большакова, организовала первый Международный научно-практический семинар "Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве". Основной целью семинара было: обобщение опыта и технологических приемов производства ячеистобетонных изделий; применение и распространение на строительном рынке современных технологий и оборудования; обмен научно-технической и коммерческой информацией специалистов в области производства и применения ячеистобетонных изделий в современном строительстве.

В работе 1-го семинара (Днепропетровск-2003) приняли участие ученые, производственники, проектировщики, строители (рис. 1). Большинство специалистов отмечали, что конструкции из этого материала являются наиболее эффективными в современном строительстве, а развитие их производства и совершенствование технологии — первостепенными задачами строительной индустрии [5]. Прочностные характеристики изделий из газобетона автоклавного твердения позволяют возводить здания высотой до 5-ти этажей. Из ячеистого бетона изготавливаются мелкоштучные изделия и армированные плиты перекрытия, покрытия, перемычки, лестничные ступени и арочные перемычки. По своим экологическим свойствам газобетон стоит в одном ряду с деревом, а конструктивно-теплоизоляционные свойства делают его универсальным материалом для использования во всех климатических зонах Украины. Тогда еще не отрицалась возможность использования пенобетонной технологии производства изделий. В резолюции, принятой на том семинаре, предлагалось организовывать такие семинары раз в два года. С тех пор этот семинар стал традиционным.

На втором семинаре (Днепропетровск-2005) рассматривались в качестве основных следующие вопросы: интенсификация объемов производства и применения ячеистобетонных изделий в строительной отрасли Украины, популяризация их на рынке строительных материалов; обобщение опыта современных технологий производства ячеистобетонных изделий и повышение технического и технологического уровня их производства; пути реконструкции существующих заводов силикатного кирпича; строительство новых современных заводов газобетонных изделий автоклавного твердения; разработка и производство отечественного высокотехнологичного оборудования. В работе второго семинара приняло участие более 150 человек (рис. 2). Это представители предприятий машиностроительной промышленности Украины, производящих оборудование для стройиндустрии, строительных компаний, проектных и научно-исследовательских организаций, ВУЗов, а также представители зарубежных фирм из Германии и Польши. Это дало возможность всесторонне обсудить зарубежный опыт производства и использования газобетонных изделий автоклавного твердения как одного из основных стеновых материалов в современном строительстве энергосберегающих зданий [6].

Именно это стало толчком для реконструкции первой линии силикатного завода в Днепропетровске и строительстве первого завода с использованием зарубежного современного технологического оборудования, что способствовало в последующем увеличению собственных объемов производства

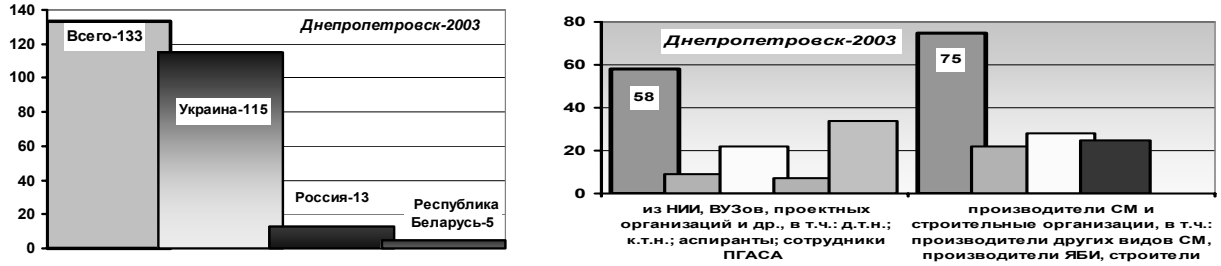


Рисунок 1 — Контингент участников 1-го Международного научно-практического семинара.

Рисунок 2 — Контингент участников 2-го Международного научно-практического семинара

газобетонных изделий в Украине [7]. С целью популяризации применения ячеистобетонных изделий и расширения их производства было принято решение о проведении семинара в других регионах Украины. Так, ООО "Аквалит" и ЗАО "Севастопольский Стройпроект" предложили следующий семинар провести в АР Крым, г. Севастополь.

На третьем семинаре (Севастополь-2007) поднимались и обсуждались следующие вопросы: принципиальное обоснование выбора оборудования, принятие проектных и компоновочных решений современных линий по разным технологиям, а также обсуждался опыт производства и применения газобетонных изделий в строительстве [8]. Особое внимание организаторы семинара обратили внимание на слабую базу некоторых отечественных сырьевых материалов. Необходимо совершенствовать производство качественной извести, при этом Крым и другие регионы обладают уникальными сырьевыми запасами этого материала. Этот семинар стал своеобразным толчком для строительства двух заводов в южном регионе Украины.

Поскольку строительная отрасль в это время находилась на подъеме, увеличивался объем СМР, возник даже некоторый дефицит качественных стеновых материалов, то и количество участников III-го семинара увеличилось по сравнению с предыдущими семинарами (рис. 3).

Программы семинаров определяются самими участниками в процессе подготовки к ним. В 2009 году в связи с экономическим кризисом возникла необходимость детального рассмотрения на IV семинаре (Мисхор-2009) следующих вопросов [9]: энергосбережение при производстве газобетонных изделий автоклавного твердения; энергосбережение при строительстве и эксплуатации зданий с использованием газобетонных изделий; теоретические и технологические вопросы производства изделий из автоклавного газобетона; сырьевые материалы для производства изделий из ячеистых бетонов и сухих строительных смесей; применение газобетонных изделий в современной строительной практике.

Организаторами этого семинара выступили наряду с академией Министерство регионального развития и строительства Украины. Несмотря на экономический кризис в ряде стран, на семинаре присутствовало 125 человек. По сравнению с прошлым семинаром сократилось число участников из России. Мы это связываем с накладкой по срокам проведения подобного семинара в г. Санкт-Петербург. Кроме участников из Украины, Республики Беларусь и России приехали специалисты из Германии, Голландии, Дании, Польши, Турции, из Прибалтики — представители Эстонии и Литвы. Отмечаем, что в работе последних трех семинаров всегда принимают участие немецкие и голландские специалисты, которые являются лидерами по разработке технологий, оборудования для производства газобетонных изделий. Это представители фирм: "Маза-Хенке", "Верхан", "Хесс", которые в этот раз совместно выступили спонсорами семинара.

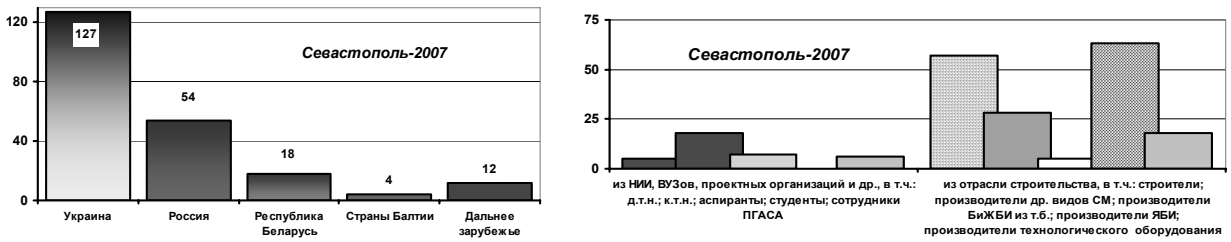


Рисунок 3 — Контингент участников научно-практического семинара "Севастополь-2007".

Контингент участников семинаров условно мы разделяем на следующие две группы (рис. 1-4). Это: научная группа — доктора и кандидаты технических наук, аспиранты и соискатели, студенты, работники проектных организаций, представители руководящих организаций. В нее на этом семинаре входили: 3 — д.т.н.; 19 — к.т.н.; 15 — аспирантов и соискателей; 19 — проектировщиков, сотрудники Министерств и общественных организаций. В этой группе отдельно обозначены сотрудники нашей академии, которых участвовало в этот раз 12 человек, в т.ч. 3 студентов.

Вторую группу участников семинара представляют производственники. Это, в первую очередь, представители строительных организаций и стройиндустрии, которые производят строительные материалы, бетонные и железобетонные изделия из тяжелого бетона. Их присутствовало 17 человек. Основная часть этой группы производственников — представители заводов газобетонных изделий - 38 человек. В эту группу включены представители фирм, разработчи технологий и оборудования, предлагающие услуги по его изготовлению, поставке и монтажу. Это представители как зарубежных фирм, так и машиностроительных предприятий Украины и России. К сожалению, наши машиностроительные предприятия не могут предложить полный комплект технологического оборудования и специализируются, в основном, на вспомогательном оборудовании. Такое положение дел сложилось из-за того, что так и не была выполнена государственная программа "Развитие производства ячеистобетонных изделий и их применение в массовом строительстве Украины на 2005-2011 годы", которой предусматривалось наряду с развитием базы стройиндустрии и развитие собственного машиностроения. Мы можем сами разрабатывать и производить свое отечественное основное технологическое оборудование для линий газобетонных изделий. Соответственно, машиностроительные заводы получили бы заказы на миллионы гривен, продолжала бы развиваться машиностроение и металлургия. Страна стала бы продавать не просто металл, а высокоэффективное технологическое оборудование.

Таким образом, преобладающее количество участников семинара производственники, которые приезжают для обмена опытом и взаимных общений. Также их интересуют доклады и консультации ведущих специалистов отрасли, новые наработки и т.п. Поэтому производственники — это основной контингент, примерно 60-70% (рис. 4). С другой стороны, такие семинары — хороший плацдарм и для молодых ученых. Аспиранты, выступая, заявляют о своих научных направлениях, находят поддержку у представителей производства газобетонных изделий.

Остановимся подробно на ключевых вопросах проведения IV семинара. Так, в первый день семинара для всех желающих был предложен курс обзорных лекций: "О прогрессивных технологиях производства и рационального использования газобетонных изделий в современном строительстве", которые прочитал доцент кафедры ТСКИМ, зав. лаб. ячеистых бетонов, действительный член АБУ В. А. Мартыненко. Был представлен аналитически обобщенный информационный материал об этапах развития отрасли газобетонных изделий в Украине и в передовых странах Европы. Рассмотрены принципиальные вопросы рационального и эффективного использования газобетонных изделий в современных условиях строительства.

В вечернем заседании руководители двух отделов Министерства регионального строительства Украины провели дискуссионный круглый стол на тему: "Развитие производства изделий из ячеистого бетона и их использование в современном строительстве". В его работе приняли участие представители ПГАСА; НИИСМИ; НИИСК; НИИСП; Ассоциации "Всеукраинский союз производителей строительных материалов и изделий", а также ведущие специалисты украинских отраслевых предприятий, проектных институтов, строительных организаций. Основными вопросами, обсуждаемыми во время круглого стола, стали совершенствование механизмов разработки национальных

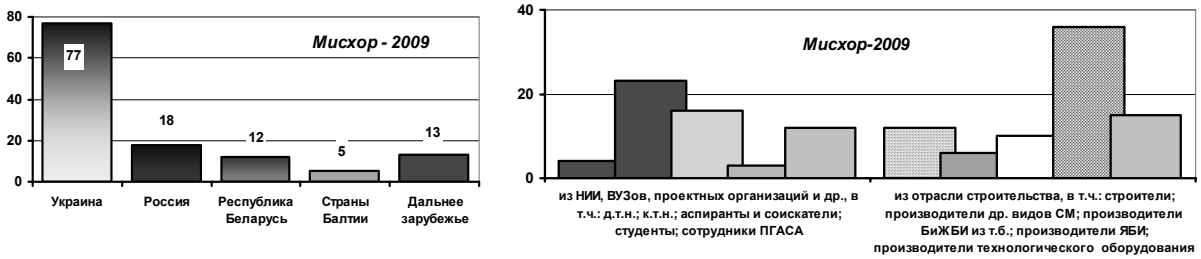


Рисунок 4 — Контингент участников научно-практического семинара "Мисхор-2009".

нормативов по производству и, особенно, использованию выпускаемой продукции из ячеистого бетона, а также решение проблем, связанных с увеличением применения изделий из газобетона в промышленном и гражданском строительстве Украины. В этом вопросе Украина отстает от Республики Беларусь и Польши. Среди приоритетных заданий Минрегионстроя является приведение украинских строительных норм и стандартов в соответствие европейским требованиям с целью повышения конкурентоспособности газобетонных изделий автоклавного твердения, а также обеспечение реализации отраслевой программы повышения энергоэффективности в строительной отрасли на 2010-2014 гг.

Второй и третий дни семинара были посвящены пленарным и секционным заседаниям. Первый доклад семинара был посвящен производству изделий из автоклавного газобетона и развитию производственной базы в Украине (В. А. Мартыненко). Было отмечено снижение производства газобетонных изделий в Украине в 2008 году, что связано с уменьшением объемов строительства. В целом доля газобетонных изделий в объеме стеновых материалов незначительна и несравнима с Польшей, Республикой Беларусь. При анализе развития производственной базы был сделан акцент на то, что, впервые в Украине, лабораторией ячеистых бетонов ПГАСА были выполнены проектные работы по разработке технологического оборудования для первой украинской линии. В этом проекте реализованы энергосберегающие решения, которые по показателям лучше, чем в проектах зарубежных фирм. В частности удельные энергетические затраты теплоты на проведение автоклавной обработки меньше, по сравнению с известными и подобными технологиями. Таким образом, в Украине есть технология и основное технологическое оборудование для строительства линий газобетонных изделий малой и средней производительности [9].

О развитии нормативной базы по проектированию зданий и сооружений как жилого, так и общественного значения доложил А.П. Авдеенко, начальник Управления архитектурно-конструктивных и инженерных систем зданий и сооружений Министерства регионального строительства Украины, архитектор, действительный член Академии строительства Украины [9].

С интересом участники семинара выслушали сообщение ведущего научного специалиста из Польши, д.т.н. Г. Запоточной-Сытэк, которая рассказала об использовании европейских стандартов в производстве и применении изделий из автоклавного газобетона. Докладчик отметил, что Польша является самым крупным производителем таких изделий в Европе, поскольку эта отрасль промышленности постоянно развивается и модернизируется [9]. В 2011 году в стране будет отмечаться 60-летие присутствия газобетонных изделий автоклавного твердения на польском рынке строительных материалов. Госпожа Г. Запоточна-Сытэк отметила, что, несмотря на кризис на рынке строительных материалов, в 2008 г. производство изделий из автоклавного газобетона в Польше осталось на высоком уровне — 4,90 млн. м^3. Осуществленные в последние годы в стране коренные изменения в производстве изделий из автоклавного газобетона касаются главным образом: подготовки сырьевых материалов, дозировки компонентов, резки массивов, а также упаковке готовой продукции. Это позволило большинству производителей вступить в третье тысячелетие с линиями нового поколения и разнообразной новой номенклатурой изделий, обладающих высокими техническими эксплуатационными свойствами. Эти изделия характеризуются минимальными отклонениями по геометрическим размерам, высоким коэффициентом конструктивного качества, меньшим значением коэффициента теплопроводности.

Об особенностях производства газобетонных и силикатных изделий по технологии компании "Маза-Хенке" рассказал А. К. Иванов, представитель этой фирмы в СНГ. Фирма "Маза-Хенке" предлагает две основные разновидности технологических линий для производства газобетонных не армированных и армированных изделий.

Концепцию производственной линии компании "Хесс" представил ведущий специалист г. Антонов. В разработанных компанией технических решениях обратного кантования газобетонного массива в линии имеется возможность удалять подрезной слой сразу после его резки. Производительность новой линии может составлять до 1500 м^3/сутки. Данная технология уменьшает количество брака и оптимизирует дальнейший процесс гидротермального твердения газобетонных изделий в автоклавах.

Президент фирмы "Верхан", доктор Клаус Бонеманн, отметил в своем докладе, что отличительными особенностями их технологических линий являются использование полностью раскрывающихся форм, перестановка массива на специальный поддон для резки и автоклавной обработки изделий меньших размеров, который обеспечивает более плотную установку газобетонных массивов в автоклаве [4].

Генеральный директор ЗАО "Воронежский комбинат строительных материалов" В.И. Жаглин и главный специалист Г.А. Арцыбашев рассказали о многолетнем опыте производства газобетонных изделий на технологической линии ВКСМ-ТМП. Все технологическое оборудование было изготовлено в России, что соответственно, снизило капитальные затраты при его строительстве. Главной отличительной особенностью технологии является высокая оборачиваемость форм за счет минимального времени предварительной выдержки до начала резки массива [9].

Ведущий инженер А. М. Щукин ОАО "Пермский завод силикатных панелей" поделился опытом эксплуатации экспериментальной линии "Сотаблок" для производства газобетонных изделий автоклавного твердения первой категории, которая изготовлена и смонтирована техническим и производственным персоналом объединения. Линия рассчитана на изготовление 260 м^3 блоков в сутки при двусменной работе формовочного оборудования и круглосуточного использования четырех автоклавов для ТВО. Уникальностью и особенностью этой линии является то, что впервые решен вопрос удаления подрезного слоя на перестановщике газобетонных массивов. Таким образом, монополия в технологии удаления подрезного слоя, которой владела только фирма Верхан, закончилась окончательно. Вторыми освоили этот прием специалисты фирмы Хесс, а окончательно и более умело - поставили точку пермяки [9].

В своем докладе к.т.н. Я. Паплавскис подчеркнул, что вопросы энергосбережения необходимо решать уже на стадии проектирования отапливаемых зданий и сооружений, т.к. исправление проекта на стадиях строительства и эксплуатации зданий связано с большими затратами. Также господин Паплавскис отметил положительные стороны введенного в действие на территории Украины ДБН В.2.6-31:2006, а именно то, что данными нормами устанавливаются требования не только к теплоизоляционным свойствам ограждающих конструкций отапливаемых зданий, но и к нормативным теплопотерям зданий на 1 м^2 отапливаемой площади в год. При этом для ограждающих конструкций при определении теплопотерь в расчет должны учитываться такие данные: характеристики теплопроводности стеновых материалов; влажностный режим ограждающих конструкций; воздухопроницаемость; тепловая инерция конструкций.

Наряду с этим в ДБН В.2.6.-31:2006 приведена форма и методика составления энергетического паспорта дома. Таким образом, этот документ является современным нормативным документом, определяющим правила тепловой защиты зданий. При помощи компьютерной программы просчитаны общие теплопотери дома с использованием газобетонных изделий. При расчете энергозатрат на 1 м2 жилых помещений в расчет должны приниматься не только теплопроводность ограждающих конструкций, но и целый ряд других важных факторов [9].

Газобетон может быть не только стеновым материалом, но и эффективным жаростойким теплоизоляционным материалом [9]. О своих исследованиях в этой области рассказал д.т.н. М. Синица, ведущий специалист известного института "Термоизоляции" Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса. В институте на протяжении многих лет осуществлялись научно-исследовательские работы по изучению влияния различных армирующих добавок на свойства автоклавного ячеистого бетона. Установлено, что небольшое количество добавки волокна базальтовой ваты повышает морозостойкость и жаростойкость автоклавного газобетона. Этими разработками заинтересовался международный проект EUREKA (E! 4487 WASTHEATCONCRETE), целью которого является создание жаростойкого ячеистого бетона. В этом проекте предложено участвовать и Украине, в частности лаборатории ячеистого бетона академии. Эти работы выполнены коллективом нашей лаборатории, но финансирование Министерством науки и образования Украины не проводится. Украинская сторона срывает международный проект EUREKA.

Специально к IV семинару коллективом лаборатории был издан ряд книги [10, 11]. Эти книги могут быть интересны всем специалистам строительной отрасли. В целом же на семинаре царила теплая и дружественная обстановка. Проведение подобных семинаров дает определенные результаты. Во-первых, издаются сборники научных трудов, которые дают специалистам концентрированное представление о научно-техническом состоянии отрасли. В сборниках печатаются и зарубежные специалисты, таким образом можно сопоставить уровень мировой практики и реальные результаты состояния нашей науки и отрасли промышленности. Во-вторых, на семинаре предоставляется уникальная возможность общения со специалистами мирового уровня, обсудить заинтересовавший доклад с его автором, получить информационные материалы. В-третьих, проведение семинаров — это попытка привлечь внимание общества к решению такой наболевшей проблемы, как строительство доступного, экономного, дешевого и энергосберегающего жилья, а также популяризация применения газобетонных изделий в связи с растущими требованиями энергосбережения в строительстве. В

целом, это шаг к развитию отрасли и увеличению производства газобетонных изделий в Украине.

Следующий V семинар планируется провести в 2011 году в мае, в одной из западных областей Украины. Это будет способствовать строительству новых заводов и расширению использования газобетонных изделий в этом регионе. Здесь вопрос использования эффективных стеновых материалов решается на низком уровне и за счет многослойных конструкций стен с использованием полимерных материалов. Изменение сроков проведения следующего семинара связано с проведением 5-го Европейского конгресса по ячеистым бетонам в сентябре 2011 г. в Польше. В предыдущих конгрессах принимали участие ведущие специалисты не только из Европы, но из стран Азии, Америки, Австралии. К его непосредственной подготовке и участию приглашены и сотрудники лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большаков В.И. Выбор стенового материала для реконструкции зданий первых массовых серий / [В.И. Большаков, О.В. Разумова, В.А. Мартыненко, В.И. Клименко] // Сб. научн. трудов. Вып. 15, Ч. 2. — Днепропетровск: ПГАСА, 2002. — С. 106-109.
2. Большаков В.И. Производство изделий из ячеистого бетона по резательной технологии /В.И. Большаков, В.А. Мартыненко, В.В. Ястребцов. — Днепропетровск: Пороги, 2003. — 141 с.
3. Мартыненко В.А. Резательная технология производства изделий из ячеистого бетона. Часть 1. Конструктивные схемы формовочно-резательного оборудования / В.А. Мартыненко, В.В.Ястребцов // Популярное бетоноведение. — 2005. — №1. — С. 98-104.
4. Мартыненко В.А. Резательная технология производства изделий из ячеистого бетона. Часть II. Обзор отечественного оборудования / В.А. Мартыненко, В.В. Ястребцов // Популярное бетоноведение. — 2005. — №4. — С. 52-63.
5. Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве / Сб. науч. трудов. Вып. 1. — Днепропетровск: ПГАСА, 2005. — 306 с.
6. Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве / Сб. науч. трудов. Вып. 2. — Днепропетровск: ПГАСА, 2005. — 216 с.
7. Мартыненко В.А. Производство автоклавного газобетона в Украине / В.А. Мартыненко // Строительные материалы. — 2008. — №1. — С. 12-13.
8. Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве / Сб. науч. трудов. Вып. 3. — Днепропетровск: ПГАСА, 2007. — 287 с.
9. Строительство, материаловедение, машиностроение: серия "Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве" / Сб. науч. трудов. Вып. 4. — Днепропетровск: ПГАСА, 2009. — 397 с.
10. Мартыненко В.А. Справочник специалиста лаборатории завода по производству газобетонных изделий / В.А. Мартыненко, Н.В. Морозова — Днепропетровск: ПГАСА, 2009. — 308 с.
11. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов. Справочник / [В.В. Шарков, В.А. Мартыненко, Вл. В. Шарков, С.В. Бурейко] — Днепропетровск: ПГАСА, 2009. — 192 с.

В. О. МАРТИНЕНКО, Н. В. МОРОЗОВА

НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ СЕМІНАРИ "ТЕОРІЯ ТА ПРАКТИКА ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ НІЗДРЮВАТОГО БЕТОНУ У БУДІВНИЦТВІ"

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

Поява сучасних технологій газобетонних виробів зарубіжних фірм наприкінці XX сторіччя в Республіці Бєларусь, Росії сприяло швидкому розповсюдженню їх і завоюванню певного сегмента ринку стінових матеріалів. Вивчення їхнього досвіду виробництва і використання, а також досвіду низки європейських країн дістало висновку, що в Україні більшість проектувальників і будівельників досконально не знають експлуатаційних переваг цього матеріалу. Для того, щоб збільшити виробництво і застосування газобетонних виробів, необхідно розпочати широку інформаційну роботу серед споживачів, яку цілеспрямовано можна проводити в рамках українських семінарів або конференцій. У статті відображено досвід проведення науково-практичних семінарів з теорії та практики ніздрюватого бетону. Докладно наведено інформацію про проведення останнього семінару в 2009 році, а також відзначено величезне значення подібних заходів.

газобетонні вироби, технологія, обладнання, науково-практичні семінари, конференції

V. O. MARTYNENKO, N. V. MOROZOVA

SCIENTIFIC AND PRACTICAL SEMINARS "THEORY AND PRACTICE OF AUTOCLAVE AERATED CONCRETE PRODUCTION AND APPLICATION IN CONSTRUCTION"

Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture

Appearance of modern technologies of aerated concrete units of foreign firms at the end of XX age in the Republics Byelorussia, and Russia promoted the rapid spreading them and conquering the certain segment of the wall materials market. Their experience of production and application, study as well as experience of the range European countries led to the conclusion, that in Ukraine the most designers and builders do not know exacted operating advantages of this material. To increase production and application of aerated concrete wares, it is necessary to begin the wide informative work among consumers, which purposefully can be conducted within the Ukrainian seminars or conferences. The experience of realization of scientific and practical seminars production and application of autoclave aero concrete in Ukraine is reflected in the article. It has been told in details about the last seminar in 20009, as well as the significance of such undertakings for development of this branch of industry.

aerated concrete wares, technology, equipment, scientific and practical seminars, conferences

Мартиненко Володимир Олександрович — кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: технологія ніздрюватих бетонів, автоклавного газобетону.

Морозова Наталія Віталіївна — науковий співробітник лабораторії ніздрюватих бетонів кафедри Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: автоклавний газобетон: технологія виробництва, властивості та застосування.

Мартыненко Владимир Александрович — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: технология ячеистого бетона, автоклавного газобетона.

Морозова Наталия Витальевна — научный сотрудник лаборатории ячеистых бетонов Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: автоклавный газобетон: технология производства, свойства, применение.

Martynenko Volodymyr Olexandrovych — PhD, assistant professor of "Technologies Building Materials Products and Constructions" Chair of the Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technology of aerated concrete, autoclaved aerated concrete.

Morozova Nataliy Vitaliyvna — scientific worker of the laboratory of cellular concretes of the Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: autoclave gaseous concrete, properties, production, application.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 625.855.3:681.32

С. В. ПОПОВ, В. Г. БРАГИНСКИЙ, В. П. ДАВИДЕНКО
ДП "Донецкий ПромстройНИИпроект"

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БЕТОНА НА ЗАПОЛНИТЕЛЯХ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ СМЕСЕЙ ТЭС

Приведены результаты исследований специальных свойств бетонов на золошлаковых смесях ТЭС Донбасса. Обоснована эффективность использования каменноугольных и антрацитовых золошлаковых смесей ТЭС в качестве заполнителей при приготовлении бетонов со специальными свойствами. Бетоны на заполнителе из золошлаковых смесей отличаются лучшей удобоукладываемостью по сравнению с обычными тяжелыми бетонами на природных заполнителях, поэтому их можно применять с более низкой подвижностью. Максимальная прочность при сжатии бетона на золошлаковой смеси достигается при содержании зольной фракции в составе смеси в пределах 20-30%. Допустимо содержание зольной фракции до 50%. Дальнейшее увеличение зольной части приводит к снижению прочности золошлакобетона до 30-40%. С использованием метода математического планирования эксперимента получены математические модели зависимости прочности мелкозернистых плотных бетонов от расхода цемента, подвижности бетонной смеси и содержания зольной фракции 0,001-0,315 мм.

золошлаковые смеси, каменноугольные золошлаковые смеси, золошлакобетоны, мелкозернистые плотные бетоны на заполнителе из золошлаковых смесей ТЭС Донбасса

При сгорании углей на тепловых электростанциях образуется значительное количество зол и шлаков, выход которых в Украине ежегодно составляет 4-5 млн. тонн. Отвалы золошлаковых смесей являются источниками интенсивного загрязнения био- и гидросферы, занимают ценные, пригодные к сельскохозяйственному использованию земли. Особенно остро вредное влияние золошлаковых отвалов проявляется в таком промышленном и густонаселенном регионе Украины, как Донбасс, где размещено шесть крупных электростанций.

Вместе с тем исследования и практический опыт показывают, что золошлаковые отходы ТЭС являются источником дешевого сырья в промышленности строительных материалов.

Донецкий ПромстройНИИпроект является в Украине одним из лидеров в исследованиях золошлаковых отходов ТЭС, создания нормативной базы их использования в строительной индустрии. Комплекс выполненных разработок научно-технических проблем и внедрение достижений науки и техники в области строительства и строительных материалов по работе "Разработка и внедрение эффективной ресурсосберегающей технологии в строительстве с использованием отходов ТЭС — золы, шлака и золошлаковой смеси для производства бетонов и растворов" позволил выдвинуть в 1989 году коллектив института на соискание премии Совета Министров СССР.

Теоретически и экспериментально доказана эффективность использования каменноугольных и антрацитовых золошлаковых смесей ТЭС в качестве заполнителей при приготовлении бетонов со специальными свойствами, такими как повышенные водонепроницаемость, морозостойкость, температуростойкость. Такие бетоны способны конкурировать с тяжелыми бетонами на дорогостоящих природных заполнителях.

Химический и рентгеновский анализ, ИК-спектроскопические и оптико-микроскопические исследования показали, что преобладающей составляющей в золошлаковых смесях ТЭС Донбасса является кислое алюмосиликатное стекло, содержание которого в золах достигает 65%, а в шлаках 90-95%. Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_3 находится в пределах 0,3-1,6%, а CaO не превышает 5%. Известь в свободном виде отсутствует. Полученные от сжигания

© С. В. Попов, В. Г. Брагинский, В. П. Давиденко, 2010

донецких углей золошлаковые смеси по показателям качества отвечают требованиям ГОСТ25592 и пригодны для производства бетонных смесей.

Установлено, что продолжительность перемешивания бетонных смесей на золошлаковом заполнителе с осадкой конуса 1-3 см должна составлять около 1 мин, более жестких смесей — от 3-4 мин и более. В зависимости от удобоукладываемости смесей оптимальная продолжительность вибрационного воздействия при амплитуде колебаний 0,35 мм и частоте колебаний 50 Гц находится в пределах от 60 до 120 с.

Бетоны на заполнителе из золошлаковых смесей отличаются лучшей удобоукладываемостью по сравнению с обычными тяжелыми бетонами на природных заполнителях, поэтому их можно применять с более низкой подвижностью. Использование бетонных смесей с жесткостью 5-10 с вместо смесей с осадкой конуса 1-4 см позволяет снизить расход цемента на 8- 10%, а при жесткости 11-20 с на 16-18%.

Предел прочности при сжатии пропаренных золошлакобетонов составляет в среднем 0,83 от прочности пропаренных образцов в 28-суточном возрасте. Среднее значение отношения прочности пропаренных золошлакобетонов в 28-суточном возрасте к прочности золошлакобетонов, хранившихся в нормальных условиях в возрасте 28 суток, составляет 1,21. Среднее значение отношения прочности пропаренных и хранившихся в нормальных условиях образцов золошлакобетонов в возрасте 180 суток равно 1,05. При одинаковом расходе цемента прочность бетона на антрацитовой золошлаковой смеси на 7-15 % ниже, чем на каменноугольной золошлаковой смеси. По расходу цемента бетон на золошлаковом заполнителе занимает промежуточное положение между обычным тяжелым и песчаным бетоном.

Максимальная прочность при сжатии бетона на золошлаковой смеси достигается при содержании зольной фракции в составе смеси в пределах 20-30%. Допустимо содержание зольной фракции до 50%. Дальнейшее увеличение зольной части приводит к снижению прочности золошлакобетона до 30-40%.

С использованием метода математического планирования эксперимента получены математические модели зависимости прочности мелкозернистых плотных бетонов от расхода цемента (X_1), подвижности бетонной смеси (X_2) и содержания зольной фракции 0,001-0,315 мм (X_3), имеющие следующий вид:

— прочность бетона нормального твердения в возрасте 28 суток

$$R_{28\ н.х.} = 23,9+8,9X_1 - 3,18X_2 - 1,4X_3 - 1X_1X_3+0,89X_2X_3+1,07X_1X_2X_3;$$

— прочность пропаренного бетона

$$R_{п.п.} = 25,61+9,49X_1 - 2,71X_2 - 1,8X_3 - 1,23X_1X_3+0,315X_2X_3;$$

— прочность пропаренного бетона в возрасте 28 суток

$$R_{28\ п.п.} = 30,71+11,38X_1 - 3,25X_2 - 2,16X_3 - 1,47X_1X_3.$$

Микроскопические исследования показали, что золошлакобетоны характеризуются плотной структурой с относительно малой пористостью различного происхождения. Большая часть пор шлаковых зерен имеет закрытый характер. Цементный камень плотно заполняет все неровности поверхности зерен шлака. Плотный контакт между зернами шлака и растворной частью наблюдается преимущественно повсеместно. Линия контакта отчетливо видна с постепенным переходом в цементный камень, что свидетельствует о химическом взаимодействии вяжущего со шлаком.

Термографические исследования золошлакобетонов показывают, что при температурах свыше 800^0С наблюдается изменение структуры золошлакобетонов. Экзотермические эффекты при температурах 800^0 С-1000^0 С свидетельствуют о преобразовании алюмосиликатного стекла (при 830-860^0С — кристаллизуется волластонит $CaO{\cdot}SiO_2$, при 920-960^0 С и 960-980^0 С происходит разложение алюмосиликатного стекла с образованием γ-Al_2O_3 и муллита $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$). Эндотермические эффекты при 900^0 С связаны с началом плавления алюмосиликатного стекла. На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможном использовании золошлакобетона с предельной температурой применения до 800^0 С.

При этой температуре по показателям качества — остаточной прочности, термической стойкости и температурной усадке после нагрева — бетоны на заполнителе из золошлаковой смеси аналогичны бетонам на шамотных заполнителях.

Изучены прочностные и деформативные свойства мелкозернистых плотных бетонов на

заполнителе из золошлаковых смесей ТЭС Донбасса. Бетоны на таких заполнителях лучше работают на растяжение, чем бетоны на гранитном щебне. При прочности золошлакобетонов от 25 до 45 МПа прочность их на осевое растяжение составляет 2,1-3,0 МПа. Прочность на растяжение при изгибе при классах бетона В20-В35 составляет 3,9-5,1 МПа. Коэффициент изгиба ($R_{ри}/R_р$) бетонов на заполнителе из золошлаковых смесей находится в пределах 1,68-1,86. Начальные модули упругости золошлакобетонов близки к нормируемым СНиП 2.03.01-84* для тяжелых бетонов соответствующих марок. Отклонения в сторону увеличения составляют в среднем 10,7% при колебаниях от 8,3 до 13,7%. Несмотря на то, что золошлакобетон относится к мелкозернистым бетонам, начальный модуль упругости его выше на 35-42%, чем у песчаного бетона.

По пластическим деформациям золошлакобетоны занимают промежуточное положение между песчаными бетонами и бетонами на гранитном щебне. Предельные деформации усадки и ползучести золошлакобетонов находятся в пределах нормативных значений для тяжелого бетона на природных заполнителях. Предельная сжимаемость золошлакобетонов классов В20-В40 составляет 1,420-1,925 мм/м, т.е. соответствует предельной сжимаемости обычных тяжелых бетонов. Значения коэффициентов Пуассона для золошлакобетонов равны 0,17-0,23 и несколько отличаются от нормируемой величины 0,2, установленной СНиП 2.03.01-84* для всех видов бетонов.

Прочность сцепления арматуры с бетоном на золошлаковом заполнителе не уступает прочности сцепления арматуры с тяжелым бетоном на природных заполнителях.

Установлено, что бетон на заполнителе из каменноугольной золошлаковой смеси выдерживает 250-300 циклов попеременного замораживания и оттаивания, а на заполнителе из антрацитовой золошлаковой смеси — до 200 циклов. При модификации бетонов химическими добавками приведенные показатели увеличиваются на 50-100 циклов. Водонепроницаемость плотных бетонов на заполнителях из золошлаковых смесей в зависимости от вида заполнителей и условий твердения может достигать марок W6-W12 и выше.

Золошлакобетон отличается высокими показателями прочности сцепления и плотности в стыках с обычными тяжелыми бетонами, что позволяет использовать его для ремонта и усиления железобетонных конструкций.

Одной из специфических особенностей золошлакобетона является его сульфатостойкость, что подтверждается динамикой набора им прочности в условиях воздействия сульфатно-агрессивных шахтных вод АП "Шахта им. А.Ф. Засядько".

Таким образом, выполненные исследования открывают широкие возможности для использования бетонов со специальными свойствами на золошлаковых смесях ТЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов В.В., Давиденко В.П. Экологические проблемы Донбасса и пути их решения в полносборном домостроении // Будівництво України. — 1996. — №1. — С.43-45.
2. Попов С.В. Дрібнозернисті щільні бетони зі спеціальними властивостями на заповнювачах із кам яновугільних і антрацитових золошлакових матеріалів ТЕС Донбасу // Автореф. діс. канд. техн. наук. — Макіївка: ДДАБА. — 2003. — С. 20.
3. Вторичные ресурсы Донецкой области (справочное пособие). — Донецк: ДПИ. — 1990. — С. 23.
4. Попов С.В., Брагинский В.Г., Мельниченко И.В.. Опыт использования золошлаковых отходов ТЭС / Ежегодный научно-технический сборник Донецкого ПромстройНИИпроекта Современные проблемы строительства. — Донецк. — 2008. — Вип. 2008-6(11). — С. 118-121.
5. Попов С.В., Брагинский В.Г., Мельниченко И.В. Бетоны на комбинированных заполнителях с использованием минеральных топливных отходов ТЭС// Міжвідомчий науково-технічний збірник "Сучасні технології бетону" Державного науково-дослідного інституту будівельних конструкцій. — Киев. — 2009. — Вып. 72. — С.111-118.

С. В. ПОПОВ, В. Г. БРАГІНСЬКИЙ, В. П. ДАВИДЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БЕТОНУ НА ЗАПОВНЮВАЧАХ ІЗ ЗОЛОШЛАКОВИХ СУМІШЕЙ ТЕС

ДП "Донецький ПромбудНДІпроект"

Приведені результати досліджень спеціальних властивостей бетонів на золошлакових сумішах ТЕС Донбасу. Обґрунтовано ефективність використання кам'яновугільних і антрацитових золошлакових сумішей ТЕС як заповнювачів при приготуванні бетонів зі спеціальними властивостями. Бетони на заповнювачі із золошлакових сумішей відрізняються кращою легкоукладністю у порівнянні із звичайними важкими бетонами на природних заповнювачах, тому їх можна використовувати з більш низькою рухливістю. Максимальна міцність при стиску бетону на золошлаковій суміші досягається при вмісті зольної фракції у складі суміші в межах 20-30%. Допустимий вміст зольної фракції становить до 50%. Подальше збільшення зольної частини призводить до зниження міцності золошлакобетону до 30-40%. З використанням методу математичного планування експерименту одержано математичні моделі залежності міцності дрібнозернистих щільних бетонів від витрати цементу, рухливості бетонної суміші та вмісту зольної фракції 0,001-0,315 мм.

золошлакові суміші, кам'яновугільні золошлакові суміші, золошлакобетони, дрібнозернисті щільні бетони на заповнювачі із золошлакових сумішей ТЕС Донбасу

S. V. POPOV, V. G. BRAGINSKIY, V. P. DAVIDENKO

RESEARCH OF THE SPECIAL PROPERTIES OF CONCRETE ON FILLERS OF ASH-SLAG MIXTURES OF POWER STATIONS

DP "Donetsk PromstroyNIIproekt"

The results of researches of the special properties of concretes on ash-slag mixtures of Donbas power stations have been given. The efficiency of using coal and anthracitic ash-slag mixtures of power stations as fillers while preparing concretes with the special properties has been grounded. Concretes on the filler of ash-slag mixtures distinguish the best workability as compared with ordinary heavy concretes on natural fillers, therefore they can be applied with more low mobility. Maximum durability under compression on the ash-slag mixture is achieved within 20-30%. It is admitted ash faction to 50%. The further increaseing of ash fraction leads to decreasing ash-slag concrete durability to 30-40%. Using the method of mathematical planning of experiment there were received the mathematical models of fine-grained dense concretes defense on of cement, expense mobility of concrete mixture and contents of ash fraction of 0,001-0,315 mm.

ash-slag mixtures of power stations, coal ash-slag mixtures of power stations, ash-slag concretes, fine-grained dense concretes on the base of fillers of ash-slag mixtures of Donbas power stations

Попов Сергій Володимирович — кандидат технічних наук, завідувач лабораторії НІД-7 — будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Дочірнього підприємства "Науково-дослідний та проектний інститут "Донецький ПромбудНДІпроект" державного акціонерного товариства "Будівельна компанія "Укрбуд". Наукові інтереси: використання мінеральних відходів промисловості для виробництва будівельних матеріалів.

Брагинський Віталій Григорович — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії НІД-7 — будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Дочірнього підприємства "Науково-дослідний та проектний інститут "Донецький ПромбудНДІпроект" державного акціонерного товариства "Будівельна компанія "Укрбуд". Наукові інтереси: використання мінеральних відходів промисловості для виробництва будівельних матеріалів.

Давиденко В ячеслав Петрович — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, науковий співробітник лабораторії НІД-7 - будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Дочірнього підприємства "Науково-дослідний та проектний інститут "Донецький ПромбудНДІпроект" державного акціонерного товариства "Будівельна компанія "Укрбуд". Наукові інтереси: використання мінеральних відходів промисловості для виробництва будівельних матеріалів.

Попов Сергей Владимирович — кандидат технических наук, заведующий лабораторией НИО-7 —строительных материалов, изделий и конструкций Дочернего предприятия "Научно-исследовательский и проектный институт "Донецкий ПромстройНИИпроект" государственного акционерного общества "Строительная компания "Укрбуд". Научные интересы: применение минеральных отходов промышленности для производства строительных материалов.

Брагинский Виталий Григорьевич — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник НИО-7 — строительных материалов, изделий и конструкций Дочернего предприятия "Научно-исследовательский и проектный институт "Донецкий ПромстройНИИпроект" государственного акционерного общества "Строительная компания "Укрбуд". Научные интересы: применение минеральных отходов промышленности для производства строительных материалов.
Давиденко Вячеслав Петрович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, научный сотрудник НИО-7 — строительных материалов, изделий и конструкций Дочернего предприятия "Научно-исследовательский и проектный институт "Донецкий ПромстройНИИпроект" государственного акционерного общества "Строительная компания "Укрбуд". Научные интересы: применение минеральных отходов промышленности для производства строительных материалов.

Popov Sergey Volodymyrovych — PhD, the Head of the laboratory of Research Department-7 — Building materials, wares and structures of Daughter Enterprise "Scientific and Design in Institute "Donetsk PromstroyNIIproekt" of the state joint stock company "Building company "Ukrbud". Scientific interests: application of a mineral wastes of the industry for building materials manufacturing.
Braginskiy Vitaliy Grigorievych — PhD, Senior research fellow of laboratory of the Research Department-7 - Building materials, wares and structures of Daughter Enterprise "Research and Designing Institute "Donetsk PromstroyNIIproekt of the state joint stock company "Building company "Ukrbud". Scientific interests: application of mineral wastes of the industry of building materials manufacturing.
Davidenko Vjacheslav Petrovych — PhD, Elder research worker of laboratory of Research Department-7 - Building materials, water and structures of Daughter Enterprise "Research and Designing Institute "Donetsk PromstroyNIIproekt" of state joint stock company "Building company "Ukrbud". Scientific interests: application of a mineral waste of the industry for manufacture of building materials manufacturing.

УДК 666.970:551.5

В. В. ПУНАГИН
Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ МОНОЛИТНОГО БЕТОНА В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

В статье представлены результаты исследований процессов гидратации активированной цементной матрицы монолитного бетона, укладываемого в условиях повышенных температур. Показано, что потенциал, полученный цементной системой в процессе активации, способствует ускоренному формированию прочной пространственной структуры, что позволяет уменьшить продолжительность ухода за бетоном без снижения его прочности. Процесс формирования коагуляционной структуры модифицированного бетона в условиях повышенных температур осуществляется благодаря избирательной адсорбции ионов и ассоциатов из жидкой фазы, изменению площади контактов в пространственной пластичной структуре, направленности роста кристаллов. В матричной коагуляционно-кристаллизационной структуре активированной цементной системы наследуются особенности взаиморасположения агрегатных структур, тип пористости и дисперсность. Вместе с тем, минеральная часть модификатора является химически активным компонентом — дополнительным источником гидратных фаз, способствующих упрочнению вяжущей системы.

бетон, активированная цементная система, микроструктура, прочность

По данным различных исследований, физико-механические свойства монолитного бетона, твердеющего в условиях повышенных температур, существенно отличаются от соответствующих характеристик бетона "нормального" твердения. Показано, что его прочность может снижаться на 50%, резко интенсифицируется деформативность материала [1, 2]. Обычно бетон, подверженный действию повышенных температур, хрупок, обладает слабым поверхностным слоем; объемные деформации его столь значительны, что приводят к поверхностному структурному трещинообразованию. Большинство монолитных бетонных и железобетонных элементов покрыто сеткой трещин, и зачастую возникает необходимость в ремонте или восстановлении конструкций.

До настоящего времени нет систематического изложения основ применения бетона в условиях повышенных температур, крайне необходимого широкому кругу строителей. Причиной этого является отсутствие единых взглядов на физическую природу твердения бетона в различных условиях, в частности, при повышенных температурах.

Структурообразование бетона в условиях повышенных температур происходит в состоянии значительной разности между его начальной и гигроскопической влажностью. Повышение температуры и увеличение скорости гидратации клинкерных минералов одновременно приводят к удалению из материала части физико-механически связанной воды, что отрицательно влияет на последующие процессы гидратации и твердения. Кроме того, в структуре бетона вследствие возникновения опасных напряжений на контактах кристаллических сростков и компонентов бетона развиваются микро- (иногда макро-) дефекты. Особенно явно это проявляется при преждевременном воздействии температуры и интенсивных водопотерях. Наоборот, начало температурных воздействий, согласованных с кинетикой структурообразования цементной матрицы бетона, благоприятно на него влияет.

Цель работы состоит в исследовании процесса гидратации активированной цементной матрицы монолитного бетона, укладываемого в условиях повышенных температур, и определении характера микроструктуры, возникающей под влиянием температур в диапазоне 30...50^0 С.

© В. В. Пунагин, 2010

Экспериментальными и теоретическими исследованиями установлено существенное отличие механизма гидратации и структурообразования цементных систем в условиях повышенных температур [3, 4]. В первую очередь отличие состоит в изменении морфологии новообразований. Следует отметить также определенную периодичность перехода клинкерных минералов в гидраты. Очевидно, что процессы гидратации цементной системы, происходящие в нормальных условиях плавно и последовательно, в условиях повышенных температур накладываются друг на друга.

Одним из способов снижения влияния температурного фактора на гидратирующуюся цементную систему является применение комплексных модификаторов структурообразования бетона полифункционального действия.

Введение в цементную систему специальных добавок полифункционального действия позволяет, изменяя природу поверхности цементных частиц и минерального наполнителя (гидрофильность, заряд, строение двойного электрического слоя, концентрацию поверхностных активных ансамблей), в широких пределах активизировать процесс структурообразования цементной системы в условиях повышенных температур с возможностью управления формированием микроструктуры цементной матрицы бетона.

Процесс формирования коагуляционной структуры модифицированного бетона в условиях повышенных температур осуществляется благодаря избирательной адсорбции ионов и ассоциатов из жидкой фазы, изменению площади контактов в пространственной пластичной структуре, направленности роста кристаллов. В матричной коагуляционно-кристаллизационной структуре активированной цементной системы наследуются особенности взаиморасположения агрегатных структур, тип пористости и дисперсность. Вместе с тем, минеральная часть модификатора является химически активным компонентом — дополнительным источником гидратных фаз, способствующих упрочнению вяжущей системы.

В исследованиях использован портландцемент М500 следующего минералогического состава: C_3S — 61%; C_2S — 16%; C_3A — 8%; C_4AF — 12%.

Активированная цементная система с В/Ц=0,35 гидратировалась на водяной бане при температурах 30, 40 и 50^0 С в течение 1...6 ч. Образцы помещали в металлические формы и закрывали стеклянными пластинками. После определенного времени гидратации образцы исследовали методом рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Дифрактограммы отдельных образцов сравнивали и оценивали качественно путем определения расположения дифракционных максимумов и полуколичественно по площади пика. В результате оценки дифрактограмм сделаны следующие выводы.

1. Зафиксированные на дифрактограммах линии принадлежат гелю C-S-H (d/n=3,04; 2,80; $1{,}83\cdot10^{-10}$м); портландиту CH (d/n=4,90; 3,11; 2,63; 1,93; $1{,}69\cdot10^{-10}$ м); гидросульфоалюминату кальция $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (d/n=9,7; 5,61; 3,88; 2,74; $2{,}56\cdot10^{-10}$ м). Также идентифицированы незначительные линии негидратированных C_3S и C_2S. В качестве основной фазы гидросиликатов кальция отмечен гель C-S-H. Влияние температуры на образование гелевидной фазы проявляется следующим образом: при температурах 30 и 40^0 С количество геля возрастает в зависимости от температуры и продолжительности гидратации; при температуре 50^0 С содержание геля C-S-H уменьшается в зависимости от продолжительности гидратации, причем относительно большое количество геля формируется в течение 1...2 ч.

2. При повышении температуры очень быстро образуются кристаллы портландита. Из сопоставления интенсивности линий на дифрактограммах следует, что на первой стадии возникает рентгеноаморфный CH в сферической форме, затем, исходя из интенсивностей d/n=4,90 и $2{,}63\cdot10^{-10}$ м, гидрат CH кристаллизуется в гексагональной форме, причем, чем выше температура твердения, тем быстрее происходит его кристаллизация.

3. Гидратная фаза $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ зафиксирована на всех дифрактограммах на ранней стадии гидратации. Экспериментально установлено, что с увеличением продолжительности выдержки образцов активированной цементной системы при температурах 30, 40 и 50^0 С интенсивность линий $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ снижается через 4 ч в отличие от образцов из цементного теста, где интенсивность линий $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ увеличивается. В связи с этим можно заключить, что в активированной цементной системе происходит перекристаллизация трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция в моносульфатную еще в пластичном состоянии независимо от температурных условий. В цементном тесте при выдерживании образцов в температурном диапазоне 30...50^0 С в течение 6 ч этот процесс не зафиксирован.

4. В результате определения минералогического состава кристаллогидратов установлено, что количество негидратированного C_2S уменьшается относительно быстрее при повышении температуры, а интенсивность линий C_3S снижается пропорционально повышению температуры, причем процесс интенсифицируется во временном диапазоне 4-6 ч.

Поскольку с точки зрения построения микроструктуры цементной матрицы бетона минералогический состав — это всего лишь качественный параметр, который не дает подробных сведений о форме, размере и распределении частиц имеющихся фаз, в исследованиях использован сканирующий электронный микроскоп. Полное представление о микроструктуре цементной системы можно получить, зная геометрию микроструктуры, что дополняется определением размера и распределения пор.

Микрофотографии активированной цементной системы, гидратированной при температуре 30^0 С в течение 6 ч, свидетельствуют о том, что преобладают круглые частицы размером 0,4...1,8 мкм, гидратные новообразования имеют характер геля, пронизанного зародышами — субмикрокристаллами. В обычном цементном тесте наблюдается неоднородный гель, пронизанный большими порами диаметром 3...9 мкм. При большем увеличении в поре обнаружены хорошо развитые кристаллы $C_6A\hat{S}_3H_{32}$.

В активированной цементной системе, за исключением мелких круглых зерен диаметром около 0,1 мкм, которые могли быть зародышами портландита, не зафиксированы характерные кристаллы портландита. Только в одной поре обнаружены кристаллы $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, что означает, что их размер очень мал и их нельзя различить среди других плохо закристаллизованных новообразований.

При исследовании микроструктуры активированной цементной системы, гидратированной при температуре 40^0 С, установлено, что на поверхности излома видно не только большее количество геля C-S-H (I), но и фиксируются хорошо закристаллизованные гидратные новообразования, идентифицируются кристаллы тоберморитоподобной и гидрогранатной фазы, а образования C_3AH_6 не наблюдается. В цементном тесте зафиксировано наличие хорошо развитых кристаллов портландита и $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, тоберморитоподобные очень часто расположены в порах, местами довольно больших.

В исследовании механизма гидратации активированных цементных систем в условиях повышенных температур одним из основных вопросов является изучение кинетических параметров процесса структурообразования, к которым относятся количество химически связанной воды, а также степень гидратации. Результаты определения отмеченных параметров приведены в табл. 1 и 2. Следует отметить существенные отличия в структурообразовании активированной цементной системы, выражающиеся в увеличении количества химически связанной воды и возрастании степени гидратации. Такой эффект возможен лишь при комплексном модифицировании бетонной смеси и соответствующем уходе за бетоном в условиях повышенных температур.

Для расчета скорости гидратации цементной системы использовано общее уравнение:

Таблица 1 — Содержание химически связанной воды в цементной системе

Условия твердения	Содержание химически связанной воды, %, в возрасте, сут.						
	1	3	7	28	90	180	360
НУ	9,8	10,6	14,4	15,1	16,4	16,7	16,9
40°С	19,2	20,6	22,1	23,2	23,9	24,4	24,8

Таблица 2 — Изменение степени гидратации цементной системы во времени

Условия твердения	Степень гидратации, %, в возрасте, сут.							
	0,5	1	3	7	28	90	180	360
НУ	18	27	33	42	53	54	56	58
40°С	41	69	72	76	79	81	82	83

$$dH / d\tau = K / H^n, \quad (1)$$

где H — степень гидратации; τ — время; K — константа скорости гидратации; n — постоянная.

Степень гидратации H в момент времени прогнозируется по уравнению:

$$H = \frac{C^o_{H2O} - C^\tau_{H2O}}{C^o_{H2O}} = \frac{\alpha}{C^o_{H2O}}, \quad (2)$$

где C^o_{H2O} — начальное водосодержание в момент времени τ = 0%; C^τ_{H2O} — содержание воды в момент времени τ, %; α — количество химически связанной воды, %.

Очевидно, что в момент времени τ = 0 степень гидратации H также равна нулю и, как следует из уравнения (1), скорость реакции гидратации цементной смеси dH / dτ в начальный ее момент будет бесконечно большой величиной. Однако это предотвращается тем, что в реакцию всегда вступает ограниченное количество молекул. Поэтому в уравнение (1) следует ввести добавочный коэффициент α, учитывающий ограничение скорости реакции гидратации в ее начальный момент, и уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dH}{d\tau} = \frac{K}{H^n + \alpha}, \quad (3)$$

После интегрирования уравнения (3) получим:

$$\frac{H^{n+1}}{n+1} + \alpha H = K\tau, \quad (4)$$

В уравнении (4) имеются три неизвестных: n, α, K. Для его решения в уравнение (3) следует подставить значения количества химически связанной воды, определенные экспериментально (см. табл. 1).

Микрофотографии, полученные в сканирующем электронном микроскопе, показывают, что сформированные при различных температурах структуры обладают различными особенностями, которые оказывают влияние формирование эксплуатационных свойств монолитного бетона при строительстве зданий и сооружений в условиях повышенных температур, прежде всего, на нарастание прочности. Влияние температурных условий на прочность активированной цементной системы показано в табл. 3.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что при укладке бетона на активированном вяжущем в условиях повышенных температур возможно обеспечить проектные прочностные характеристики с соблюдением ухода за бетоном. Потенциал, полученный цементной системой в процессе активации, способствует ускоренному формированию прочной пространственной структуры, что позволяет уменьшить продолжительность ухода за бетоном без снижения его прочности.

Таблица 3 — Прочность активированной цементной системы, МПа

Продолжительность гидратации, ч	Температура твердения, °С		
	30	40	50
1	0,06	0,21	0,33
2	0,14	0,86	2,24
3	0,31	2,11	6,13
4	0,74	6,21	10,46
5	1,93	8,37	13,14
6	3,31	11,8	15,18

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александровский С. В. Расчет бетонных и железобетонных конструкций на изменение температуры и влажности с учетом ползучести. — М.: Стройиздат, 1993. — 187 с.
2. Пунагин В. Н., Алиев Г. А. Призменная прочность бетона, твердеющего в условиях сухого жаркого климата // Строительство и архитектура Узбекистана. — 1998. — №9. — С. 14-16.
3. Аминов Э. Х. Климат и бетон. — Ташкент: Мехнат, 1998. — 187 с.
4. Лукьянов В. С., Денисов В. И. Влияние тепловых воздействий на трещиностойкость бетонных конструкций в условиях сухого жаркого климата // Бетон и железобетон. — 2001. — №8. — С. 14-17.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. — М.: Стройиздат, 1990. — 396 с.

В. В. ПУНАГІН

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНОЇ МАТРИЦІ МОНОЛІТНОГО БЕТОНУ В УМОВАХ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна

У статті представлені результати досліджень процесів гідратації активованої цементної системи монолітного бетону, що укладається в умовах підвищених температур. Показано, що потенціал, отриманий цементною системою у процесі активації, сприяє прискореному формуванню міцної просторової структури, що дозволяє знизити тривалість догляду за бетоном без зниження його міцності. Процес формування коагуляційної структури модифікованого бетону в умовах підвищених температур здійснюється завдяки вибіркової адсорбції іонів та асоціатів з рідкої фази, зміні площі контактів в просторовій пластичній структурі, направленості росту кристалів. В матричній коагуляційно-кристалізаційній структурі активованої цементної системи успадковується особливості взаємного розташування агрегатних структур, тип пористості та дисперсність. Разом з тим, мінеральна частина модифікатора є хімічно активним компонентом — додатковим джерелом гідратних фаз, що сприяють зміцненню в'яжучої системи.

бетон, активована цементна система, мікроструктура, міцність

V. V. PUNAGIN

PARTICULARITIES OF STRUCTURE FORMATION OF MONOLITHIC CONCRETE CEMENT MATRIX IN THE CONDITIONS OF HIGH TEMPERATURES

Dnepropetrovsk National University of Railway Transport named of after academician V. Lazaryan

The results of researches of hydration processes of the activated cement matrix of monolithic concrete, laid in the conditions of high temperatures are represented in the article. It is shown that potential, having been got by the cement system in the process of activating, stipulates accelerated forming of durable spatial structure, that allows to decrease duration of concrete care without its durability decreasing. The process of coagulation structure forming of the modified concrete in the conditions of high temperatures is realized thanks to the selected adsorption of ions and associates out of the liquid phase, changing contacts area in the spatial plastic structure, orientation of crystals growing. The features of aggregate structures configuration, type of porosity and dispersion, are inherited in the matrix of coagulaional and crystallizational structure of the activated cement system. At the same time, mineral part of modifier is chemically active component - additional source of hydrate phases, coopering stipulating the binding system durability.

concrete, activated cement system, microstructure, durability

Пунагін Володимир Володимирович — кандидат технічних наук, доцент, докторант Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. Наукові інтереси: технологія монолітного бетону.

Пунагин Владимир Владимирович — кандидат технических наук, доцент, докторант Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна. Научные интересы: технология монолитного бетона.

Punagin Volodymy Volodymyrovych — candidate of Engineering Sciences, assistant professor, doctoral student, Dnepropetrovsk National University of rail-road transport named after academician V. Lazarian. Scientific interests: technology of monolithic concrete.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 691.175:69.059

Д. В. РУДЕНКО
Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕСУЩЕЙ И ГИДРОИЗОЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

В статье приведены результаты экспериментально-теоретических исследований эксплуатационных свойств ремонтных полимерцементных растворов, предназначенных для восстановления несущей и гидроизолирующей способности железобетонных конструкций. Показано влияние различных полимерных композиций на формирование структуры и свойств цементно-полимерного камня. Для оценки эффективности действия полимерных композиций проведены исследования изолирующей способности полимерцементных растворов. Так, седиментационное водоотделение за 2 ч цементно-песчаного раствора с В/Ц=0,45 составляет 34,7%, тогда как при введении в цементно-песчаный раствор 7% от массы цемента полимерной композиции "Ультра-А" при неизменном водоцементном отношении седиментационное водоотделение снижается до 11,2%, 10% "ВАК МБ" — до 9,8%, 8% клея полиуретанового "ВУК" — до 5,8%.

полимерцементный раствор, ремонт, инъектирование

При восстановлении гидроизоляционных и несущих способностей конструкций помещений, находящихся ниже уровня чистого пола, особое внимание уделяется исключению формирования флюидопроявляющих каналов. Особенно важно решение этого вопроса при проведении ремонтных работ в подвальных помещениях, расположенных в зоне повышенного уровня грунтовых вод. Формирование таких каналов возможно как на ранней стадии твердения цементно-песчаного раствора, инъектированного в трещины и макропоры, так и в более поздний период вследствие контракции цементного камня.

Цель работы состоит в модифицировании портландцементных растворов и бетонных смесей полимерными добавками, предназначенных для ремонта и восстановления железобетонных конструкций различного назначения.

Как показали проведенные исследования, основной причиной обводненности помещений, расположенных ниже нулевой отметки, является недостаточная изолирующая способность наносимого водонепроницаемого слоя из цементно-песчаного раствора. Кроме того, к таким растворам предъявляются как технологические требования (сроки схватывания, двухсуточная прочность), так и специфические требования: высокая седиментационная устойчивость, а также отсутствие деструктивных процессов во время эксплуатации.

Портландцементные ремонтные растворы не отвечают таким требованиям, вследствие чего их применение приводит к обводненности подвальных помещений из-за некачественного инъектирования.

Существует множество способов целенаправленного регулирования структуры ремонтных растворов на разных стадиях ее формирования. Наиболее рациональным способом является регулирование структуры с помощью полимерных композиций. Модифицирование портландцементных растворов и бетонных смесей полимерными добавками целенаправленно изменяет процессы твердения и формирования структуры, обеспечивает улучшение технологических свойств материала. При этом добавки классифицируются в зависимости от достигаемого эффекта — замедлители твердения, пластификаторы, понизители водоотдачи. Однако наиболее эффективны

© Д. В. Руденко, 2010

добавки комплексного действия, например, разработанные полимерные композиции Ультра-А, ВАК МБ, клей полиуретановый ВУК.

Улучшение физико-механических и гидроизоляционных характеристик ремонтных полимерцементных растворов непосредственно связано с влиянием полимерных компонентов, их структурообразованием в водном растворе на формирование структуры цементно-полимерного камня.

Процесс формирования структуры ремонтных полимерцементных растворов состоит из трех стадий, первая из которых включает образование капиллярно-пористой структуры до схватывания раствора. При этом большое влияние на характер будущей структуры оказывают процессы седиментации и фильтрации или обезвоживания. Вторая стадия является начальной стадией твердения, определяемой условиями твердения, третья стадия — начало эксплуатации отремонтированной конструкции. Основы структуры полимерцементного материала закладываются на первой стадии [1].

Рассмотрим процессы взаимодействия в полимерцементной композиции с момента приготовления раствора.

При введении в воду затворения полимерных добавок смола, имеющая глобулярную структуру, образует локальные пространственные структуры (микрогель) в присутствии отвердителя. Вследствие низкой концентрации и малой относительной молекулярной массы (300...500) структура полимера в водном растворе неоднородна: присутствуют как глобулы смолы и отвердителя, так и микрогели, причем вязкость получаемого раствора незначительно отличается от вязкости воды. При взаимодействии полимерного раствора с поверхностью частиц цемента мгновенно происходит образование равновесного адсорбционного слоя смолы. Молекулы, находящиеся в адсорбционном слое, не участвуют в реакции отверждения, способствуя усилению тормозящей роли экранирующих гидратных оболочек. Смола и продукты отверждения смолы вследствие наличия полярных ОН-групп с высокой энергией когезии и высвобождения дополнительного их количества при раскрытии эпоксидного кольца имеют высокую адгезионную способность к различного рода поверхностям, в том числе и к продуктам гидратации клинкерных минералов [2]. Благодаря этому отвержденные продукты смолы, осаждающиеся в капиллярно-пористой системе раствора при отсосе воды цементом, а также смола, адсорбировавшаяся на поверхности продуктов гидратации, надежно кольматируют поровое пространство и препятствуют возникновению фильтрационных потоков поровой жидкости. Образование дополнительных связей в твердеющем полимерцементном растворе типа полимер — цементные частицы и гидратные новообразования, связывание растворителя в сетке микрогеля, а также кольматация порового пространства способствуют повышению седиментационной устойчивости раствора [3].

Для оценки эффективности действия полимерных композиций проведены исследования изолирующей способности полимерцементных растворов. Так, например, седиментационное водоотделение за 2 ч цементно-песчаного раствора с В/Ц=0,45 составило 34,7%, тогда как при введении в цементно-песчаный раствор 7% от массы цемента полимерной композиции Ультра-А при неизменном водоцементном отношении седиментационное водоотделение снизилось до 11,2%, при введении 10% ВАК МБ — до 9,8%, а при введении 8% клея полиуретанового ВУК — до 5,8%.

В процессе продолжающейся гидратации клинкерных минералов увеличивается объем новообразований, которые постепенно уменьшают объем капиллярно-пористого пространства, оцениваемого пористостью и проницаемостью формирующегося камня. Результаты измерения пористости образцов полимерцементного камня методом ртутной порометрии приведены на рис. 1. Ход кривых интегральной пористости свидетельствует об уменьшении объема пор при введении полимеров. Распределение пор по размерам показывает, что введение полимерных композиций приводит не только к уменьшению общего объема пор, но и к изменению объемов пор определенных размеров. Например, в образцах цементно-песчаного раствора значителен объем макропор радиусами $10^{-7}...10^{-6}$ м и переходных пор радиусами $10^{-8}...10^{-7}$ м, которые теоретически проницаемы для воды, т.е. служат путями фильтрации. При введении 6% от массы цемента Ультра-А максимум пористости приходится на поры радиуса $8 \cdot 10^{-8}$ м, 9% — $3 \cdot 10^{-8}$ м. Образование пор радиусами $6 \cdot 10^{-7}...4 \cdot 10^{-6}$ м связано со значительным воздухововлечением в процессе приготовления полимерцементного раствора и образования воздушных замкнутых макропор. Это подтверждается результатами исследования водогазопроницаемости отремонтированных поверхностей конструкций.

Установлено, что увеличение концентрации смолы в полимерной композиции приводит к снижению водогазопроницаемости при незначительном уменьшении общей пористости. Очевидно,

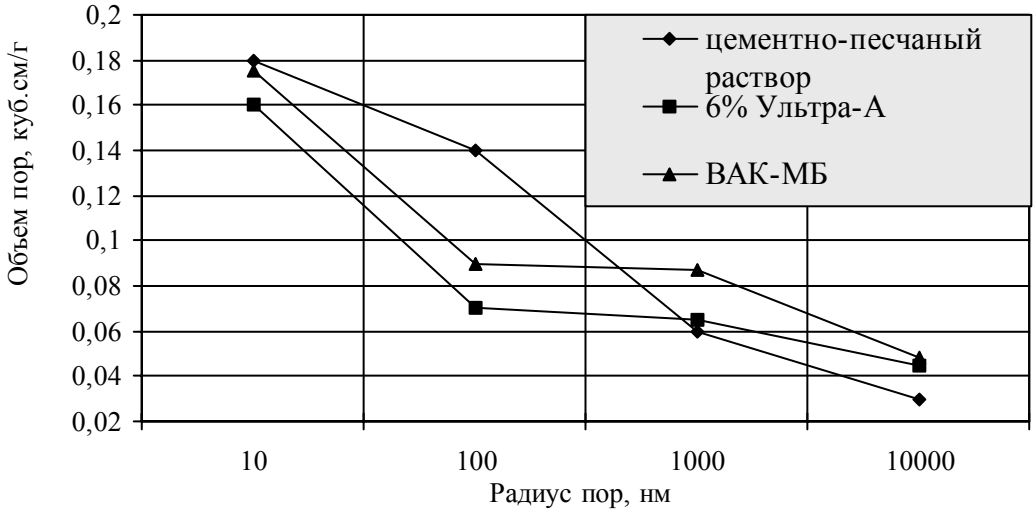


Рисунок 1 — Интегральная пористость цементно-полимерного раствора в возрасте 10 сут.

пористость сохраняется вследствие наличия воздушных замкнутых пор, а жидкостные поры заращиваются продуктами отверждения смолы.

Для исследования гидроизолирующей способности растворов к нижнему сечению образцов в заданный момент времени прикладывали определенное давление, повышая его до начала фильтрации поровой жидкости. Испытания проводились при температуре окружающей среды 20...22^0 С. Как следует из результатов экспериментов, в первый час твердения наибольшая изолирующая способность у полимерцементных растворов с добавкой "Ультра-А", а в более поздние сроки изолирующая способность "ВУК" и "ВАК-МБ" становится выше, чем для остальных рецептур, и характерно ее существенное увеличение.

Вывод. Высокие физико-механические показатели и гидроизоляционные свойства разработанных полимерцементных растворов позволяют рекомендовать их при проведении ремонтно-восстановительных работ на промышленных предприятиях, отличающихся высокой степенью агрессивного воздействия на железобетонные конструкции зданий и сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. — Л.: Химия, 1980. — 248 с.
2. Остер-Волков Н.Н. Новые синтетические материалы на основе фурановых соединений. — Ташкент, 1983. — 34 с.
3. Армополимербетон в транспортном строительстве/В.И. Соломатов, В.И. Клюкин, Л.Ф. Кочнева, М.М. Масеева. — М.: Транспорт, 1979. — 232 с.
4. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. — М.: Стройиздат, 1986. — 244 с.
5. Гидельбранд К. Полимерные материалы в строительстве. — М.: Стройиздат, 1989. — 272 с.

Д. В. РУДЕНКО

ПОЛІМЕРЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ НЕСУЧОЇ ТА ГІДРОІЗОЛЮЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

У статті наведені результати експериментально-теоретичних досліджень експлуатаційних властивостей ремонтних полімерцементних розчинів, призначених для відновлення несучої та гідроізолюючої здатності залізобетонних конструкцій. Показано вплив різних полімерних композицій на формування структури й властивостей цементно-полімерного каменю. Так, седиментаційне водовідділення за 2 години цементно-піщаного розчину з В/Ц=0,45 становить 34,7%, тоді як при введенні в цементно-піщаний розчин 7% від маси цементу полімерної композиції "Ультра-А" при незмінному водоцементному відношенні седиментаційне водовідділення знижується до 11,2%, 10% "ВАК МБ" — до 9,8%, 8% клею поліуретанового "ВУК" — до 5,8%.

полімерцементний розчин, ремонт, ін'єктування

D. V. RUDENKO

POLYMER-CEMENT COMPOSITIONS FOR REESTABLISHING OF BEARING AND HYDRO ISOLATED CAPABILITY OF REINFORCED-CONCRETE STRUCTURES

East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal

The results of experimental and theoretical researches of operating properties of repairing polymer-cement compositions, intended for reestablishing of bearing and hydro isolating capability of reinforced-concrete structures have been given in the article. Influence of different polymeric compositions on structure forming and properties of cement-polymeric stone is shown. For the estimation of the efficiency of polymeric compositions action researches of insulating ability of polymer-cement compositions have been carried ant. So, sedimentational water separation for 2 hours of cement-sandy mortar with W/C=0,45 is 34,7%, while introducing info cement-sandy mortar 7% from mass of cement of polymeric composition of "ULTRA-A" when unchanging water cement relation sedimentation water separation reduces to 11,2%, 10% "VAK of MB" — to 9,8%, 8% polyurethane glue "VUK" — to 5,8%.

polymer-cement motor, repair, injection

Руденко Дмитро Вікторович — кандидат технічних наук, доцент кафедри будівництва Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. Наукові інтереси: бетони на активованій в'яжучій 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 East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal. Scientific interests: concretes on the activated astringent for repairing and restating of the transport structures.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.974.2

Е. Т. БОРОДАЙ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И АЛЮМИНАТОВ НАТРИЯ

Исследовано влияние температуры нагрева на изменение усадки, коэффициента линейного температурного расширения и температуры деформации под нагрузкой магнезиальных бетонов на основе растворимых силикатов и алюмината натрия в процессе первого и второго нагрева. Предложены магнезиальные бетоны с температурой деформации под нагрузкой 1620-1770^0 С. Показано, что для образования прямой связи между огнеупорными минералами и достижения максимальной температуры применения бетоны достаточно прогреть в течение 4 часов при температуре 1400^0 С.

силикат и алюминат натрия, огнеупорные бетоны, термомеханические свойства

Введение.

Доля магнезиальных огнеупоров в общем объеме производства за последние 10-15 лет возросла примерно с 20 до 25% [1]. Основными видами этих огнеупорных материалов являются периклазовые на периклазовой или шпинельной связках.

Периклаз не претерпевает модификационных превращений при нагреве, его тепловое расширение изотропно, магнезиальные огнеупоры характеризуются значительной химической стойкостью к агрессивному воздействию расплавов металлов и основных шлаков [2, 3].

После обжига температура начала деформации магнезиальных изделий под стандартной нагрузкой 0,196 МПа составляет не менее 1500-1550^0 С, открытая пористость колеблется в пределах 11-26%. Основными вредными примесями-плавнями в магнезиальных огнеупорах, снижающими температуру начала деформации под нагрузкой, являются оксиды кальция и кремния. Поэтому их максимальное содержание в изделиях ограничивается 3-4 и 2,5% соответственно [4].

В связи с высоким и неравномерным линейным температурным расширением (для температурного интервала 25-1000^0 С средний коэффициент линейного температурного расширения равен 13,5 $\cdot 10^{-6}$ град.$^{-1}$), невысокими теплопроводностью и прочностью при высоких температурах магнезиальные огнеупоры имеют низкую термостойкость. Она существенно возрастает при переходе от магнезиальных к шпинельным огнеупорам, которые состоят в основном из соединений $MgO \cdot R_2O_3$, где R — Al, Cr [2, 3, 5]. Вследствие выделения токсичного шестивалентного хрома в последние годы применение огнеупоров на его основе значительно сокращено, а в некоторых странах запрещено [6].

Основополагающим достижением в технологии огнеупоров за последние 50 лет стало широкое внедрение огнеупорных бетонов, в том числе магнезиальных, взамен обжиговых мелкоштучных изделий [1]. В качестве вяжущих для этих бетонов могут использоваться композиции на основе водных растворов $MgCl_2$, $MgSO_4$, фосфатов магния и жидкого стекла. Однако магнезиальные бетоны на основе $MgCl_2$ и $MgSO_4$ практически полностью теряют прочность при нагреве выше 700^0 С, а композиции на магниевых фосфатах быстро схватываются и дают низкую прочность после затвердевания при нормальной температуре.

Бетоны на основе жидкого стекла — перспективный вид огнеупорных бетонов. Недостатком известных композиций таких бетонов является применение в качестве отвердителей жидкого стекла материалов, содержащих значительное количество плавней, что на 100-600^0 С снижает предельную

© Е. Т. Бородай, 2010

температуру использования и долговечность футеровок [7]. Применение для таких вяжущих огнеупорных отвердителей, не содержащих плавни, или замена жидкого стекла его аналогом — раствором алюмината натрия снизит введение Na_2O до 0,5-2% и сведет до минимума его отрицательное воздействие на показатели огневых свойств бетонов.

В отличие от обжиговых огнеупоров при первом нагреве огнеупорного бетона происходят процессы перекристаллизации и рекристаллизации метастабильных фаз, что существенно влияет на термомеханические свойства футеровок.

Цель настоящей работы — исследовать влияние температуры нагрева на линейные температурные деформации и температуру деформации под нагрузкой магнезиальных бетонов.

Методы исследований. Температура деформации бетонов под нагрузкой исследовалась на образцах-цилиндрах диаметром 3,6 и высотой около 5 см, которые прессовались из полусухих смесей при давлении 40 МПа, высушивались до постоянной массы при температуре 110^0 С, после чего обжигались со скоростью нагрева 200^0 С/час с выдержкой при конечной температуре 4 часа. Охлаждение образцов производилось вместе с печью со скоростью 300-400^0 С/час. Для обжига использовались печи с нихромовыми, карбидокремниевыми и криптоловыми электронагревателями.

Линейные температурные деформации камня вяжущих изучались на дилатометре с трубкой и передающим стержнем из кварцевого стекла [12].

Результаты исследования показателей температуры деформации бетонов под нагрузкой 0,196 МПа, приведенные в таблице 2, показывают, что, как и для остальных огнеупорных систем, для магнезиальных бетонов, не подвергшихся предварительному обжигу, характерна невысокая температура начала деформации и разрушения. Так, деформация сжатия бетонов на жидком стекле и на алюминате натрия с аморфным микрокремнеземом при первом нагреве начинается при 1150-1320^0 С, бетонов на алюминате натрия составов 4 и 5 — при 1510-1530^0 С. Более низкая температура деформации первых связана с введением достаточно большого количества кремнезема, который в совокупности со щелочным оксидом дает значительное количество легкоплавкого расплава при первом разогреве.

Таблица 1 — Составы магнезиальных бетонных смесей

№ пп	Расход материалов, кг/м^3								Средняя плотность смеси, кг/м^3	Введение определяющих оксидов, % (бетон-связка)		
	дисперсные				периклаз		раствор*					
	периклаз	муллито-корунд	корунд	микро-кремнезем	0,16-5 мм	5-20 мм	$Na_2O\cdot 2{,}9SiO_2$	$1{,}7Na_2O\cdot Al_2O_3$		Na_2O	MgO	Al_2O_3
1	680	-	-	-	980	980	290	-	2930	0,8-2,7	93,9-86,4	0,3-0,3
2	581	102	-	-	985	985	285	-	2938	0,8-2,7	90,3-73,7	3,7-12,5
3	582	-	103	-	988	988	284	-	2945	0,8-2,75	90,3-73,8	3,8-13,2
4	680	-	-	-	980	980	-	290	2930	1,4-4,9	94,2-87,4	1,5-4,9
5	582	-	103	-	988	988	-	284	2945	1,3-4,7	90,3-73,8	5,1-17,8
6	500	-	92	68	985	985	-	290	2920	1,4-5,2	88,5-66,2	4,8-17,4

*Примечание: плотность растворов составляла 1,30 г/см^3.

Таблица 2 – Температура деформации магнезиальных бетонов

№№ составов по табл. 5.5	Время предварительной выдержки при 1400°С в часах	Температура деформации, °С		
		начало	4%	40%
1	2	3	4	5
1	0	1210	1580	1610-срез
	1	1680	1750-срез	-
	4	1720	1760	1770-срез
2	0	1150	1360	1510-срез
	1	1600	1650	1670-срез
	4	1620	1670	1700-срез
3	0	1320	1400	1540-срез
	1	1640	1690	1730-срез
	4	1640	1690	1730-срез
4	0	1530	1580-срез	-
	1	1720	1760	1790-срез
	4	1750	1800	1820-срез
5	0	1510	1550	1570-срез
	1	1730	1770	1800-срез
	4	1770	1820	1860-срез
6	0	1470	1510	1530-срез
	1	1710	1740	1770-срез
	4	1740	1770	1830-срез

В бетонах составов 4 и 5 алюминат натрия не должен образовывать легкоплавких эвтектик с оксидами MgO и Al_2O_3 . Незначительное их количество возникает за счет примесного кремнезема периклаза и корунда. Поэтому разница между температурами деформации этих бетонов при первом нагреве и после предварительной выдержки при 1400^0 С значительно меньшая.

Предварительные исследования показали, что увеличение температуры предварительной выдержки магнезиальных бетонов до 1600^0 С практически не повышает температуры их деформации под нагрузкой, поэтому в таблице 2 приведены показатели только после выдержки при 1400^0 С. Это свидетельствует о том, что уже при этой температуре в вяжущей матрице бетонов формируется прямая связь между огнеупорными минералами.

Общие линейные температурные деформации огнеупорных бетонов при нагреве суммируются из деформаций дегидратационной усадки камня вяжущего, усадки или роста, сопровождающих спекание или модификационные превращения компонентов бетона, а так-же их линейного температурного расширения.

Магнезиальным бетонам при первом нагреве присуще сравнительно равномерное температурное расширение, составляющее в интервале температур 20-1000^0 С 8,2-9,5 мм/м. По разнице в величинах расширения при первом и повторном нагревах можно заключить, что их огневая усадка небольшая и составляет 2,0-3,6 мм/м (рис. 1 и 2).

Повторный нагрев периклазового бетона состава 1 после предварительного обжига при 1400^0 С вызывает линейное расширение, прямо пропорциональное температуре. Средний коэффициент линейного температурного расширения бетона составляет $13{,}5\cdot(10^{-6})^0$ С (табл. 3).

Введение в состав вяжущих корунда существенно меняет характер деформации магнезиальных бетонов. При нагреве до температуры 200^0 С линейного расширения бетонов практически не

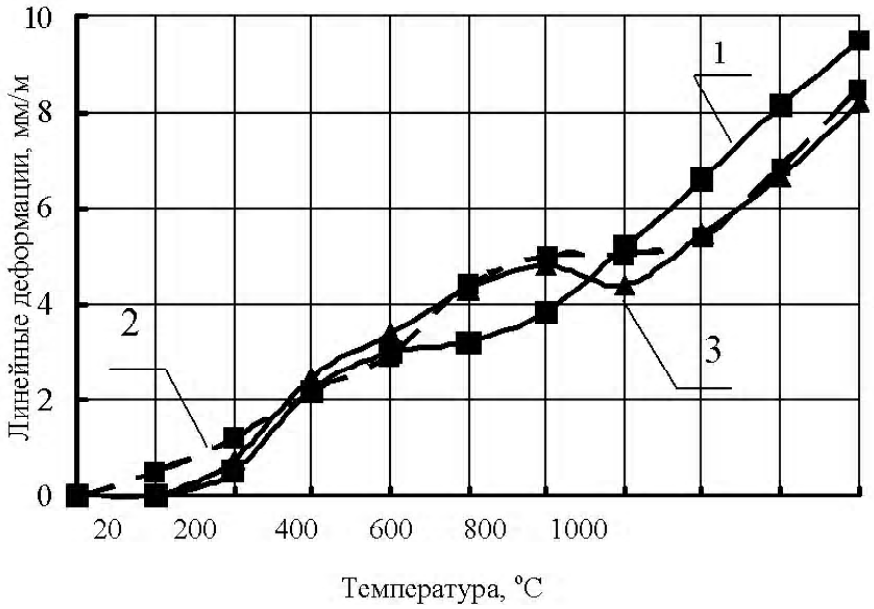


Рисунок 1 — Линейные температурные деформации магнезиальных бетонов при первом нагреве: 1 — бетон состава 1 по табл.1; 2 — бетон состава 3 по табл. 1; 3 — бетон состава 6 по табл. 1.

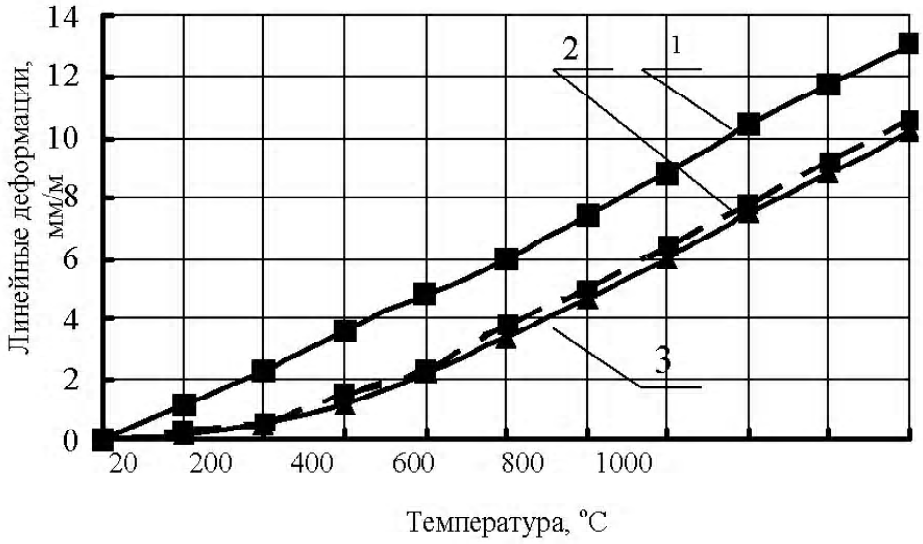


Рисунок 2 — Линейные температурные деформации магнезиальных бетонов при втором нагреве после обжига при 1400^0 С в течение 4 часов: 1 — бетон состава 1 по табл. 1; 2 — бетон состава 3 по табл. 1; 3 — бетон состава 6 по табл. 1.

Таблица 3 — Зависимость среднего коэффициента линейного температурного расширения (α) магнезиальных бетонов от температуры

№№ составов по табл. 1	**α**, (·10^{-6}), °С$^{-1}$, для температурных интервалов		
	20-200	200-400	400-1000
1	13,5		
2	3,2	8,8	13,8
3	2,8	8,5	13,3

происходит. В температурном интервале 200-400^0 С наблюдается плавный рост расширения, а выше 400^0 С линейное расширение становится прямо пропорциональным температуре и по величине примерно таким же, как у периклазового бетона состава 1.

Выводы. Предложены магнезиальные бетоны с температурой деформации под нагрузкой 1620-1770^0 С. Показано, что для образования прямой связи между огнеупорными минералами и достижения максимальной температуры применения бетоны достаточно прогреть в течение 4 часов при температуре 1400^0 С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов В.А. Производство огнеупорных материалов в России и перспективы его развития. Часть I. Структура и сырьевая база огнеупорных предприятий // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 12. — С. 30-41.
2. Химическая технология керамики и огнеупоров / Ред. П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
3. Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М.: Металлургия, 1996. — 602 с.
4. ГОСТ 4689-74*. Изделия периклазовые высшей огнеупорности. - Взамен ГОСТ 4689-63; Введ. 01.01.76. — М.: Издательство стандартов, 1978. — 7 с.
5. Кайнарский И.С. Основные огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева. — М.: Металлургия, 1974. — 367 с.
6. Потудин Д.В. Сценарий развития индустрии огнеупорных материалов - мир и Китай // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 7. — С. 31-37.
7. Некрасов К.Д. Жаростойкие бетоны на жидком стекле с различными добавками / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова // Жаростойкие бетоны. — М.: Стройиздат. — 1964. — С. 125-138.
8. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Гузман И.Я. и др. Практикум по технологии огнеупоров и керамики / Под ред. Полубаяринова Д.Н. и Попильского Р. Я. — М.: Стройиздат, 1972. — 352 с.

К. Т. БОРОДАЙ

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВУ НА ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕЗІАЛЬНИХ ВОГНЕТРИВКИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАТІВ І АЛЮМІНАТІВ НАТРІЮ

Донбаська національна академія будівництва та архітектури

Досліджено вплив температури нагріву на зміну усадки, коефіцієнта лінійного температурного розширення й температури деформації під навантаженням магнезіальних бетонів на основі розчинних силікатів і алюмінату натрію в процесі першого й другого нагріву. Запропоновано магнезіальні бетони температурою деформації під навантаженням 1620-1770^0 С. Показано, що для утворення прямого зв'язку між вогнетривкими мінералами й досягнення максимальної температури застосування бетони досить прогріти протягом 4 годин при температурі 1400^0 С.

силікат і алюмінат натрію, вогнетривкі бетони, термомеханічні властивості

K. T. BORODAJ

HEAT TEMPERATURE EFFECT ON DEFORMATION PROPERTIES OF MAGNESIAN REFRACTORY CONCRETES ON THE BASIS OF SILICATES AND SODIUM ALUMINATES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Heat temperature effect on the shrinkage, changing coefficient of the linear temperature expansion and deformation temperature under-loading of magnesian concretes on the basis of soluble silicates and sodium aluminates while the first and second heating has been investigated. Magnesian concretes with deformation temperature under-loading of 1620-1770^0 C are offered. It is shown, that for the direct correction formation between the fireproof minerals and reaching of the maximum temperature of application concretes need to be heated up within 4 hours at temperature 1400^0 C.

sodium silicate and sodium aluminate, refractory concretes, thermomechanical properties

Бородай Катерина Таєрівна — асистент кафедри "Технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг" Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.
Бородай Екатерина Таеровна — ассистент кафедры "Технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.
Borodaj Katerina Tayerovna — the assistant of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant astringents and concretes.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 691.32

О. Б. БИЧКОВ
Криворізький технічний університет

ВПЛИВ РЕЧОВИН, ЩО МІСТЯТЬ ЗАЛІЗО, НА МІЦНІСТЬ ГІПСОЦЕМЕНТНОГО В'ЯЖУЧОГО

Приведено результати впливу залізовміщуючої речовини на міцність гіпсоцементного в'яжучого. Доведено, що введення до складу гіпсоцементного в'яжучого залізовміщуючої речовини призводить до збільшення міцності в'яжучого. Встановлено, що найбільший вплив на міцність гіпсоцементного в'яжучого здійснюють мінеральні комплекси, які містять різні з'єднання заліза. Серед таких комплексів найбільшою ефективністю характеризуються відходи збагачення залізняку. Визначено, що залізовміщуючі компоненти здійснюють вплив не тільки на міцність портландцементу, але й на міцність гіпсу, що й і обумовлює загальне підвищення міцності гіпсоцементного в'яжучого. Це обумовлено утворенням у складі новоутворень каменя в'яжучого гідросульфофериту кальцію.

міцність, цемент, гіпс, вплив, залізовміщуючі речовини

В останні роки з'явилася значна кількість наукових праць, присвячених впливу залізовміщуючих речовин на властивості гідравлічних в'яжучих речовин. До останнього часу вплив означених речовин на властивості повітряних та комбінованих в'яжучих речовин практично не вивчався. Тому й виникла потреба у виконанні означених досліджень.

Вплив речовин, що містять залізо на міцність в'яжучого при стиску, визначався методом двохфакторного експерименту другого рівня (табл. 1).

Таблиця 1 — Вихідні умови і матриця планерування варіантів чинників, що призначаються

Найменування позицій	Величина варійованого параметра %	
	X_1	X_2
Базовий рівень (0)	25,0	25,0
Інтервал варіювання	±10,0	±10,0
Верхній рівень (+)	35,0	35,0
Нижній рівень (-)	15,0	15,0
Матриця планування варіантів чинників, що призначаються	0	0
	+	+
	-	-
Оптимальна величина параметра оптимізації	25,0	

© О. Б. Бичков, 2010

Як змінні чинники були прийняті: X_1 — відношення маси залізовміщуючого компоненту (ЗВК) до маси портландцементного клінкеру і X_2 — вміст портландцементного клінкеру в гіпсоцементному в'яжучому. Як параметр оптимізації при проведенні досліджень була прийнята міцність в'яжучого при стиску — Y_1.

В результаті обробки результатів експериментів визначалися оптимальні відношення маси ЗВК до маси портландцементу в в'яжучому — X_{1opt}.

В умовах експерименту введення ЗВК — оксиду заліза до складу гіпсоцементного в'яжучого приводить до збільшення його міцності (рис. 1).

Найбільша міцність спостерігається в в'яжучого, що містить ЗВК в кількості 20...25% від маси портландцементу незалежно від кількості портландцементного клінкеру в в'яжучому.

При використанні як ЗВК відходів збагачення залізняку (рис. 2) і карбонату заліза (рис. 3)

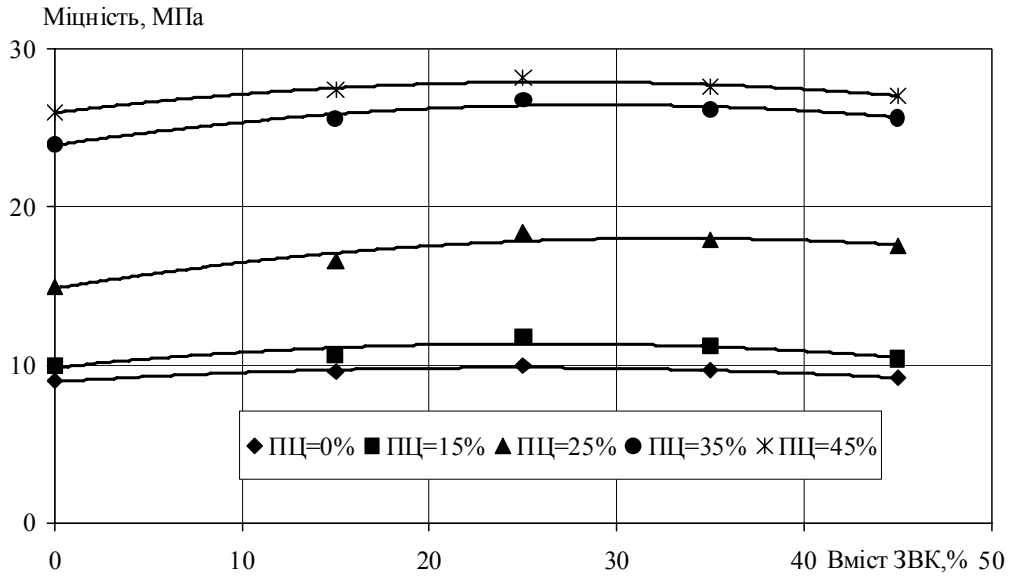


Рисунок 1 — Вплив вмісту ЗВК на міцність гіпсоцементного в'яжучого з В/Ц=0,65 (ЗВК — оксид заліза, ПЦ — портландцемент, тверднення 28 діб у нормальних умовах).

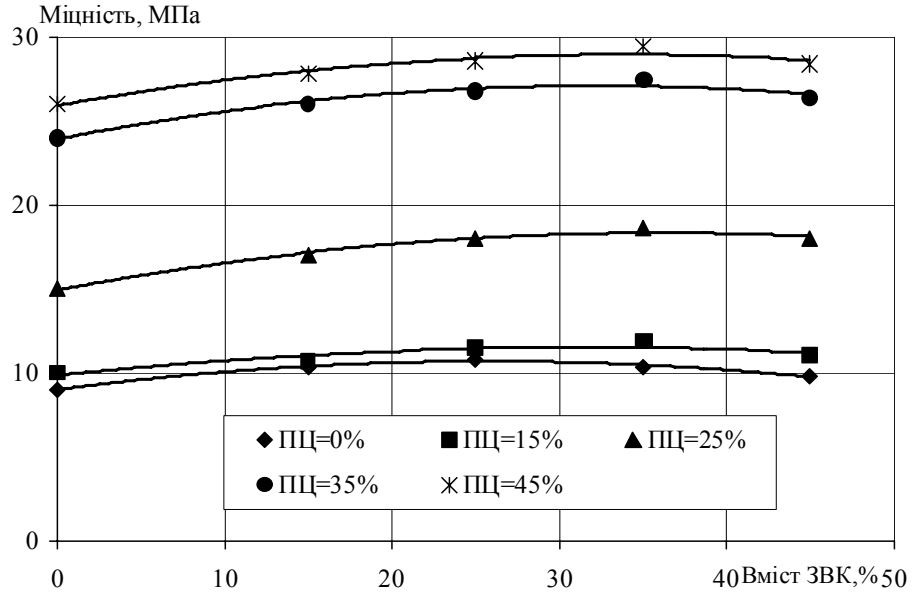


Рисунок 2 — Вплив вмісту ЗВК на міцність гіпсоцементного в'яжучого з В/Ц = 0,65 (ЗВК — відходи ГЗК, ПЦ — портландцемент тверднення 28 діб в нормальних умовах).

спостерігається така ж залежність. Проте оптимальний вміст відходів збагачення залізних руд у в'яжучому вищий, ніж оксиду і карбонату заліза.

Обробка результатів досліджень (рис. 1-3) дозволила встановити математичну залежність міцності гіпсоцементного в'яжучого від вмісту в ньому ЗВК в безрозмірних одиницях:

$$R_{гцд} = R_{гц}\,[(1 + 0{,}009(X_1 - 0{,}0002 \cdot X_1^2)],$$

де $R_{гц}$ — міцність гіпсоцементного в'яжучого без добавок;

X_1 — вміст ЗВК у в'яжучому %.

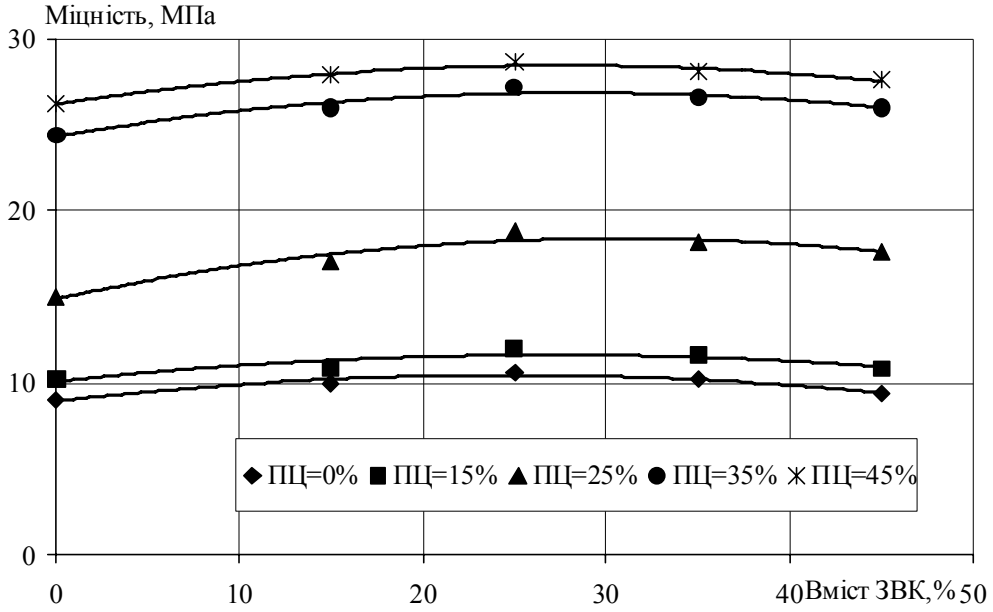


Рисунок 3 — Вплив вмісту ЗВК на міцність гіпсоцементного в'яжучого з В/Ц=0,65 (ЗВК — карбонат заліза, ПЦ — портландцемент, тверднення 28 діб в нормальних умовах).

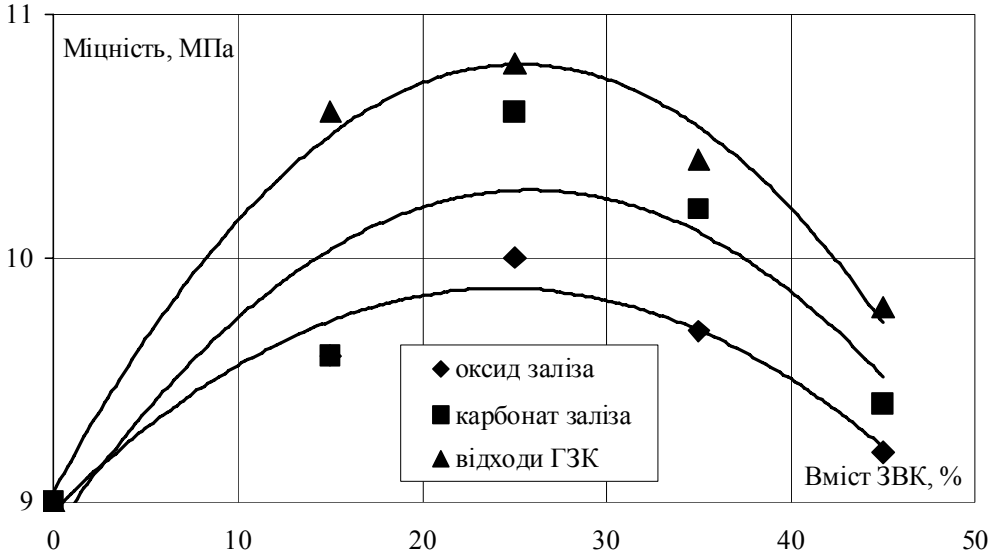


Рисунок 4 — Вплив вигляду ЗВК на міцність гіпсоцементного в'яжучого з В/Ц=0,65 (тверднення 28 діб в нормальних умовах).

Відмінність оптимальних величин вміст оксиду заліза і відходів гірничо-збагачувальних комбінатів можна пояснити тим, що до складу відходів входить не лише оксид заліза, але й інші мінерали, у тому числі і залізовмісні.

Аналіз результатів досліджень (рис. 4, 5) показав, що ЗВК суттєво впливають на формування міцності гіпсового каменя. При цьому більший вплив роблять відходи збагачення залізняку.

Порівняльний аналіз показав, що ЗВК робить більший вплив на міцність гіпсоцементного в'яжучого в порівнянні з трепелом (табл. 2). Це пояснюється тим, що в трепелі активним компонентом є лише оксид кремнію, який знаходиться в аморфному стані, а в ЗВК активним компонентом є з'єднання заліза, які зв'язують не лише оксид, але і сульфат кальцію в малорозчинні, міцні з'єднання.

Таким чином, введення до складу гіпсоцементного в'яжучого залізовміщуючого компонента призводить до підвищення міцності каменя в'яжучого за рахунок утворення гідросульфофериту кальцію, який ідентифікований на рентгенограмі за лініями d = 0,89; 0,47; 0,37 нм.

Таблиця 2 — Вплив виду добавки на міцність в'яжучого

Склад в'яжучого %			Відносна міцність в'яжучого	Вид добавки
Гіпс	Цемент	Добавка		
100	-	-	1,00	-
70	20	10	1,00	трепел
60	те ж	20	1,36	те ж
50	те ж	30	1,52	те ж
70	25	5	1,9	відходи ГЗК
64	те ж	11	2,7	те ж

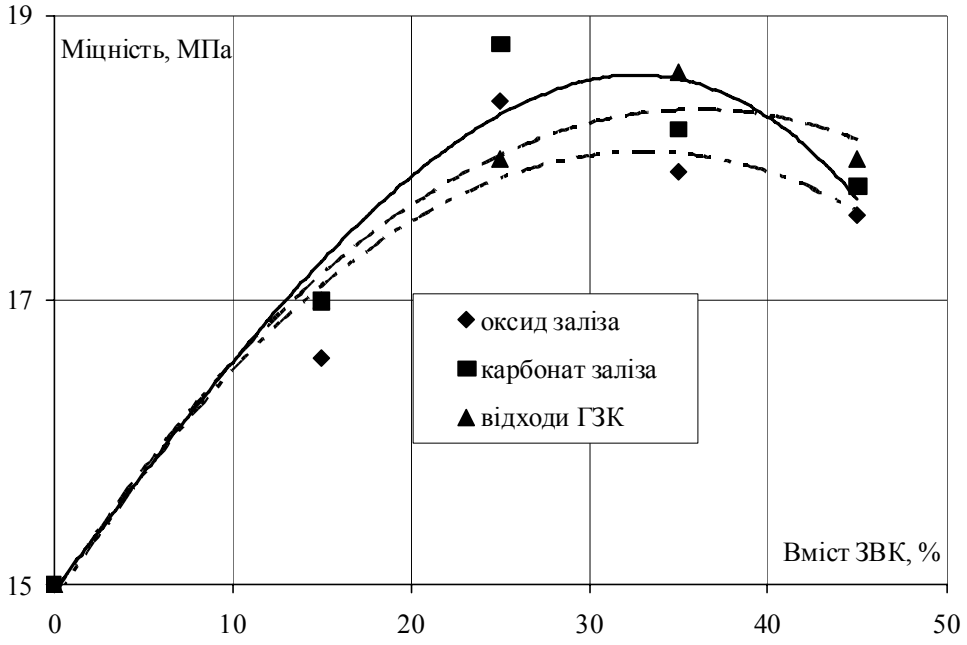


Рисунок 5 — Вплив виду ЗВК на міцність гіпсоцементного в'яжучого з В/Ц=0,65 (вміст портландцементу 25%, тверднення 28 діб в нормальних умовах).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шишкин А.А. Сравнение влияния добавок на свойства гипсоцементных бетонов / А.А. Шишкин, М.Ю. Кирильчук // "Сучасні проблеми бетону та його технологій", Київ: НДІБК, 2002. — С. 209-212.
2. Шейнич Л.А. Специальные бетоны и композиционные материалы // "Сучасні проблеми бетону та його технологій" / Л. А. Шейнич // Зб. наук, праць. — К.: НДІБК, 2002. — С. 367-377.
3. Шейнич Л.А. Радіаційнозахисні матеріали для об'єктів атомної енергетики України / Л. А. Шейнич // "Науково-практичні проблеми сучасного залізобетону". Зб. наук, праць. —К.: НДІБК, 1999, С. 19-23.
4. Шишкин А.А. Бетоны на основе шламов обогащения железных руд и щелочного компонента. Дис...канд. техн. наук: 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. — Кривой Рог: КТУ, 1989. —177 с.
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: КТУ, 2003. — 336 с.

А. Б. БЫЧКОВ

ВЛИЯНИЕ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗО, НА ПРОЧНОСТЬ ГИПСОЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩЕГО

Криворожский технический университет

Приведены результаты влияния железосодержащего вещества на прочность гипсоцементного вяжущего. Доказано, что введение в состав гипсоцементного вяжущего железосодержащего вещества приводит к увеличению прочности вяжущего. Установлено, что наибольшее влияние на прочность гипсоцементного вяжущего осуществляют минеральные комплексы, которые содержат разнообразные соединения железа. Среди таких комплексов наибольшей эффективностью характеризуются отходы обогащения железняка. Определено, что железосодержащие компоненты осуществляют влияние не только на прочность портландцемента, но и на прочность гипса, что и обусловливает общее повышение прочности гипсоцементного вяжущего. Это обусловлено образованием в составе новообразования камня вяжущего гидросульфоферрита кальция.

прочность, цемент, гипс, влияние, железосодержащие вещества

O. B. BYCHKOV

INFLUENCE OF MATTERS CONTAINING IRON ON DURABILITY OF GYPSUM-CEMENT ASTRINGENT

Krivorozhsk Engineering University

The results of influence of matters containing iron on durability of gypsum-cement astringent have been given. It is well-proven that introduction in to the composition of gypsum-cement astringent of iron containing substance leads to increasing of astringent durability. It is determined that the most influence on durability of gypsum-cement astringent carry out mineral complexes which contain various combinations of iron. Among such complexes the most efficiency the wastes of iron oxide are is characterized. It has been established that, those components, containing iron, realize the influence not only on Portland cement but also on durability of gypsum, durability that stipulates the general enhancing of gypsum-cement astringent durability. It causes formation in the composition of astringent stone of calcium hydrosulfoferrite.

durability, cement, gypsum, influence, matters, containing iron

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

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

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

УДК 625.046.359.4

Н. Н. КУМЕЙКО
Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОЭКОНОМИЧНЫХ ХОЛОДНЫХ ДЕГТЕБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ УСТРОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НЕЖЕСТКИХ ДОРОЖНЫХ ОДЕЖД С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СРОКАМИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ

Показано, что производство холодных смесей по сравнению с горячими в 3-5 раз менее энергоемко. Формула толщины пленки органического вяжущего (предложена профессором Рыбьевым И. А. и развита Королевым И. В., Золотаревым В. А. и др. исследователями) дополнена коэффициентом В, характеризующим уменьшение толщины пленки в зависимости от консистенции органического вяжущего. Выполнен анализ способов структурирования органических вяжущих и энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз "органическое вяжущее — минеральный материал" с целью повышения физико-механических свойств бетонов в покрытии нежесткой дорожной одежды. Показано, что наиболее эффективным способом получения ресурсо- и энергоэкономичных холодных дегтебетонных смесей для устройства покрытий нежестких дорожных одежд является формирование в структуре матрицы бетона полиуретановых полимеров.

холодные дегтебетоны, способы регулирования структуры, полиуретаны, диизоцианат, кубовые остатки дистилляции фталевого ангидрида

Применение холодных бетонных смесей с использованием органических вяжущих для устройства, прежде всего, слоев износа, целесообразно по следующим причинам: низкая энергоемкость процесса, например, производство холодных дегтебетонных смесей осуществляют при 40-60^0 С, а горячих — при 110-120^0 С [1, 2].

Энергоемкость производства смеси определяют по формуле (1).

$$Q = m_{мм} \cdot C_{мм} (T-T_o) + m_{ов} \cdot C_{ов} (T - T_o), \quad (1)$$

где $m_{мм}$ и $m_{ов}$ — масса минеральных материалов и органического вяжущего соответственно, например, на замес 500 кг асфальтосмесителя; $C_{мм}$ и $C_{ов}$ — теплоемкость минеральных материалов и органического вяжущего соответственно; Т — температура нагрева компонентов смеси (60^0 С) [1,2]; T_o — начальная температура смеси (20^0 С).

Тогда энергоемкость процесса производства горячих (2) и холодных (3) смесей составляет соответственно:

$$Q_г = 500 \cdot 0.75 (115-20) +35 \cdot 1.8 (115-20) = 41610 \text{ кДж}, \quad (2)$$

$$Q_х = 500 \cdot 0.75 (40-20) +35 \cdot 1.8 (40-20) = 8760 \text{ кДж}. \quad (3)$$

Таким образом, энергоемкость производства горячей дегтебетонной смеси в сравнении с производством холодной смеси в 4,75 раз выше.

Холодные смеси характеризуются меньшим расходом вяжущего, так как распределение органического вяжущего в бетонных смесях взаимосвязано с количеством органического вяжущего, удельной поверхностью минеральных зерен и консистенцией органического вяжущего следующей зависимостью (4) [3]:

© Н. Н. Кумейко, 2010

$$\delta = \frac{A \cdot B \cdot \alpha \cdot OB \cdot \rho_м}{K \cdot \rho_{ов}}, \quad (4)$$

где δ — толщина пленки органического вяжущего на минеральных частицах, мкм; α — переводной коэффициент; ОВ — количество органического вяжущего, % массы минеральной части; $\rho_м$ — средняя плотность минерального материала, кг/м^3; В — коэффициент, характеризующий уменьшение толщины пленки в зависимости от консистенции органического вяжущего в ряду вязких битумов (БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200), жидких битумов (СГ и МГ), битумных (дегтевых) эмульсий; К — коэффициент формы зерен К= 8-14 (частицы, близкие к форме шара К=8, для дробленого гравия К=10, для щебня из гравия К=12, для зерен щебня из гранита, диорита, андезита, плотного известняка и др. К=14); $\rho_м$, $\rho_{ов}$ — плотность минерального материала и органического вяжущего, соответственно кг/м^3.

Холодные бетоны на органических вяжущих более пластичны при отрицательных температурах, чем горячие и теплые. Например, участок стабилизации динамического модуля упругости Е* холодного бетона на зависимости lgE* = f (T) (где Т — температура) происходит при температуре -40... -25^0 С, а у горячего при — -20... -10^0 С [3].

В то же время холодные бетоны на органических вяжущих длительный период формируют структуру от месяца до полугода в зависимости от температурно-влажностных условий окружающей среды, вида органического вяжущего и толщины уложенного и уплотненного слоя смеси [4, 5].

В связи с этим возникает задача ускорения процесса формирования структуры и эксплуатационных свойств покрытий, построенных из холодных смесей посредством активизации процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз "органическое вяжущее — минеральный материал" и структурирования объемных и адсорбционно-сольватных слоев органических вяжущих.

Быстрое формирование структуры, например, влажных органоминеральных смесей и эмульсионно-минеральных смесей можно обеспечить как введением в них гидравлически активных минеральных вяжущих (портланцемент), так и малоактивных минеральных вяжущих (золы, улавливаемые в циклонах ТЭС при сжигании горючих сланцев или бурых углей, пыль уноса цементных заводов и др.) [6-14].

Органоминеральные материалы, в составе которых содержатся как органические вяжущие вещества, сообщающие системе связность и эластичность, так и минеральные, способные к гидратации (в большинстве малоактивные) вяжущие, характеризуются коагуляционно-кристаллизационными связями. Соотношение коагуляционно-кристаллизационных контактов, которое должно быть $n_у$ = 0.4 — 0.6, и определяет деформационно-прочностные характеристики такого композиционного материала [8, 11, 12].

Необходимость в таких материалах для дорожного строительства обусловлена сильной зависимостью прочности и деформативности асфальто- и дегтебетонов от температуры. Повышение температуры ведет к снижению когезионной прочности структурированных прослоек органического вяжущего на поверхности минеральных материалов, что сказывается на сдвигоустойчивости покрытия нежесткой дорожной одежды.

Получение органоминеральных материалов, характеризующихся коагуляционно-кристаллизационными микросвязями, достигается следующими способами:

— созданием цементно-асфальтового бетона, формируемого пропиткой покрытия автомобильной дороги цементной суспензией или увлажненной смесью цемента и извести при укатке верхнего слоя дорожной одежды [6, 7];

— введением в холодную смесь минеральных вяжущих (известь, цемент, пыль-уноса цементных печей и др.) в порошкообразном состоянии [8-12];

— введением в смеситель при производстве асфальто- и дегтебетонных смесей цементного теста, которое, размещаясь в порах асфальтобетона (дегтебетона), в процессе гидратации формирует пространственную кристаллизационную сетку [13, 14].

Специфическая структура органоминерального бетона с коагуляционно-кристаллизационными контактами, состоящая из двух элементов, резко ограничивает развитие пластических деформаций, повышает прочность, уменьшает влияние температуры на прочностные характеристики материалов, например, модуль сдвига полужестких материалов в 2 раза выше, чем у асфальтобетона.

Одним из способов повышения вязкости жидких битумов или тяжелых нефтей является введение в их состав жирных кислот, содержащихся в госсиполовой смоле с кислотным числом не менее 80 мг

КОН/г в количестве 20-25% от массы органического вяжущего и оксида кальция в виде известкового молока 25% концентрации [16]. Смесь перемешивают и нагревают до температуры 80-90^0 С в течение 15 минут. Органические кислоты взаимодействуют с оксидом кальция (5):

$$2RCOOH + CaO \rightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O. \quad (5)$$

Это приводит к повышению вязкости исходного вяжущего в 7-10 раз в сравнении с немодифицированным, а у холодного асфальтобетона набухание снижается с 0,8 до 0,1, предел прочности при 20^0 С растет с 0,4 МПа до 1,35 МПа.

Известно, что прочность битумоминеральных материалов на эмульгированном вяжущем во времени зависит от физико-химического взаимодействия эмульгированного битума с минеральными материалами, зернового состава, минеральной части, вязкости и содержания битума. Установлено, что рост прочности битумоминерального материала во времени (τ) подчиняется закономерности (6) [17]:

$$R = \alpha + b \lg \tau, \quad (6)$$

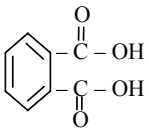
где α — свободный член, характеризующий начальную прочность холодного бетона в возрасте 16 часов; b — скорость роста прочности и численно равен тангенсу угла наклона прямой.

Например, для плотного бетона, представленного следующими компонентами: высевки гранитные 5 — 0,01 мм — 85%, активированный известняковый минеральный порошок —15%, вода — 4,2%, битумная эмульсия — 10,9%, известь — 1,5%. Предел прочности при 20^0 С можно описать следующей зависимостью (7):

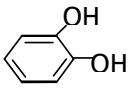
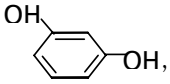
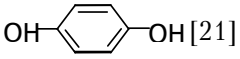
$$R_{20} = 26.8 + 3.24 \lg \tau. \quad (7)$$

Следует отметить, что рассмотренные способы повышения прочности и сдвигоустойчивости дорожного покрытия, снижения его температурной чувствительности являются энергоемкими, усложняют технологический процесс производства органоминеральных смесей и устройства из них конструктивных слоев дорожной одежды, требуют цемента и химических добавок: в первом случае ускорителей твердения цементного теста; во втором случае — замедлителей твердения, т.к. цементное тесто нагревается до высоких температур, а цементно-асфальтобетонную смесь необходимо транспортировать на расстояние до 60 км. К тому же покрытие становится полужестким, что ведет к снижению релаксационной способности матрицы бетона. Транспортные нагрузки и низкотемпературные воздействия приводят к снижению трещиностойкости дорожного покрытия.

В настоящей работе развиваются представления об эффективном структурировании маловязких каменноугольных вяжущих в составе холодных дегтебетонных смесей в результате синтеза полиуретанов при взаимодействии диизоцианатов (OCNR'NCO) с соединениями, которые содержат не менее двух гидроксильных групп в молекуле [2, 18, 19].

Таким веществом может быть кубовый остаток дистилляции фталевого ангидрида, который в своем составе содержит фталевую кислоту  [2, 20].

К тому же в каменноугольном дорожном дегте содержаться двухатомные фенолы:

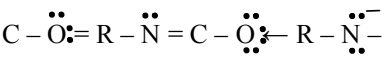
Пиракатехиин (1,2-диоксибензол)  , резорцин  , гидрохинон  [21]

Полиуретаны образуются по реакции (8):

$$\begin{aligned} &nHO - Ar - OH + nO = C = N - \overset{I}{R} - N = C = O \rightarrow \ldots \\ &- \left[O - A_P - O - CONH \;\; - R^I - NHOC - \right] n \end{aligned} \quad (8)$$

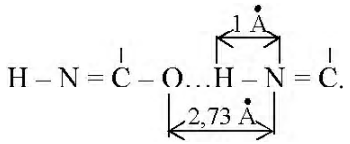
С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлено, что оптимальной температурой производства холодных дегтебетонных смесей, приготовленных на маловязком дегте марки Д-2 (ГОСТ 4641) $C_{30}^{10} = 15c$ модифицированных диизоцианатом и кубовыми остатками дистилляции фталевого ангидрида составляет 40^0 С , а заданные сроки формирования структуры бетона до стабилизации физико-механических свойств трое суток при массовой концентрации диизоцианата (5%) и кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида (10%).

В связи с тем, что полиуретаны содержат в своем составе уретановую группу, электронная структура которой приведена ниже (9),



(9)

то уретановые группы способны образовывать между макромолекулами и надмолекулярными образованиями полиуретана водородные связи (10), формируя физические узлы связей в пространственной полимерной сетке.



(10)

Таким образом, при оптимальном концентрационном соотношении в маловязком каменноугольном дегте диизоцианата и кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида и оптимальных температурно-временных режимах производства модифицированных холодных дегтебетонных смесей в дегтевяжущем должна сформироваться пространственная полиуретановая сетка, прочность которой будет определяться прочностью связей в узлах сетки даже при повышенных температурах (50-60^0 С) и числом узлов, а эластичность — гибкостью цепей между ними при низких температурах (-30....-20^0 С).

Относительно влияния полиуретанового полимера на свойства модифицированных каменноугольных вяжущих и бетонов на их основе можно высказать следующие предположения.

Полиуретановый полимер (ПП), синтезированный в каменноугольном дорожном дегте, должен упрочнить структуру последнего за счет создания либо самостоятельной, либо сопряженной пространственной сетки ПП с частицами α- и β- фракций. При этом часть дисперсионной среды дегтя будет переведена полимером в адсорбционно-сольватное состояние. Это увеличит вязкость органического вяжущего, так как вязкость в области однофазных полимерных растворов линейно связана с объемной концентрацией вводимого полимера [22, 23].

Естественно предположить, что упрочнение структуры органического вяжущего приведет к смещению в область более высоких положительных температур перехода системы в вязко-текучее состояние - к повышению температуры размягчения. Вследствие того, что дегтеполимерное вяжущее в области оптимальной концентрации ПП должно представлять собой гомогенную систему, то переход в упругое состояние модифицированного каменноугольного вяжущего будет соответствовать температурной области стеклования модифицируемого вяжущего.

Следовательно, дегтеполиуретановое вяжущее должно иметь более широкий интервал пластичности без снижения деформативной способности. Но интервал пластичности определяется разницей между температурой хрупкости и температурой размягчения, следовательно, чем он шире, тем положе температурно-вязкостная зависимость ДПВ, тем ниже его температурная чувствительность в сравнении с каменноугольными дегтями равной вязкости. Снижению температурной чувствительности модифицированного вяжущего будет также способствовать создание в системе непрерывного спектра молекулярно-массового распределения компонентов.

Пространственная сетка полимера в дегтеполимерном вяжущем должна придать эластичность ему вследствие реализации вращательного движения отдельных звеньев цепи и продольного продвижения целых молекул относительно друг друга [22-25].

При взаимодействии ДПВ и МП на поверхности минерального порошка должны сорбироваться не только единичные макромолекулы полиуретана, но и их агрегаты. Значит, должна увеличиться адгезионно-когезионная прочность модифицированного вяжущего. Это обусловлено тем, что в результате расслаивания адгезив значительно растягивается по толщине в объеме, прилегающем к зоне разрыва (работа деформации ДПВ составляет 60-80% общего баланса работы расслаивания).

Более высокая адгезия модифицированных каменноугольных вяжущих обусловлена наличием в полиуретане уретановых групп -HN-CO-O- , которая характеризуется высокой степенью полярности, о чем свидетельствует значение мольной энергии когезии 36,82 кДж/моль [19]. К тому же, согласно правилу Дюкло-Траубе, адсорбция органических веществ из раствора возрастает по мере увеличения размера молекул растворенного вещества, причем, в среднем она возрастает в 3,2 раза на каждую группу CH_2 [23]. Следовательно, адсорбция макромолекул и надмолекулярных структур полиуретана на минеральных частицах бетона будет выше, чем других компонентов дегтей.

ДПВ будут иметь более развитые адсорбционно-сольватные слои на поверхности минеральных материалов, по сравнению с традиционными дегтями (ГОСТ4641). Вследствие этого можно ожидать, что холодные дегтеполимербетонные смеси должны характеризоваться более широкими температурами уплотнения и меньшей энергоемкостью уплотнения смесей. Этому будут способствовать тиксотропные свойства модифицированных дегтей по аналогии с [26] и более пологая температурно-вязкостная зависимость ДПВ.

Повышенная уплотняемость модифицированных холодных дегтеполимербетонных смесей должна привести к повышению количества пор в единице объема, а следовательно, уменьшению проникания в покрытие воды. Естественно, меньшее количество открытых пор должно способствовать меньшему доступу кислорода воздуха к ненасыщенным компонентам вяжущего, что обусловит меньшее старение дегтеполимербетона.

Наличие термофлуктуационной пространственной сетки полимера в модифицированном вяжущем, обуславливающем их эластичность и меньшую температурную чувствительность, обеспечит повышенную динамическую устойчивость дегтеполимербетона в области отрицательных температур и одновременно большую сдвигоустойчивость при положительных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Т.Т. Дорожные покрытия из холодного асфальтобетона и черного щебня / Попов Т.Т. — М.: Транспорт. — 1973. — 176 с.
2. Братчун В.И. Холодные дегтебетоны с регулируемыми сроками формирования структуры / Братчун В.И., Кумейко Н.Н. // Современные проблемы строительства. — Донецкий ПромстройНИИпроект. — 2006. — №4. — С. 199-203.
3. Грушко И.М. Дорожно-строительные материалы / И.М.Грушко, И.В.Королев, И.А.Борщ, Г.М.Мищенко. — М.: Транспорт. — 1983. — 357 с.
4. Лысихина А.И. Дорожные покрытия и основания с применением битумов и дегтей / А.И.Лысихина. — М.: Автотрансиздат. — 1962. — 360 с.
5. Братчун В.И. Деформационно-прочностные свойства асфальтобетов, приготовленных на анионной битумной эмульсии /Братчун В.И., Грицук Ю.В. // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі, споруди. Український державний університет водного господарства та природокористування. — 2002. — Вип. 8. — С. 67-72.
6. Космин А.В. Исследование технологии асфальтового бетона холодного типа. Автореф. дис....канд. техн. наук. — 05.23.05. — Харьков, 1970. — 23 с.
7. Казарновская Э.А. Исследование свойств цементно-асфальтового бетона / Казарновская Э.А., Гезенцвей Л.Б. // Труды СоюзДорНИИ. — М.: Транспорт. — 1968. — Вып. 27. — С. 79-00.
8. Веренько В.А. Устройство слоев из дегтезоломинеральных смесей /Веренько В.А. //Автомобильные дороги. — 1988. — №1. — С. 5-6.
9. Карцева И.Н. Холодная технология приготовления влажных битумоминеральных смесей / Карцева И.Н., Стрельникова В.Я., Рацен В.З. //Автомобильные дороги. — 1988. — №4. — С. 8-10.
10. Лещицкая Г.П. Асфальтобетонные покрытия повышенной сдвигоустойчивости / Лещицкая Г.П. // Автомобильные дороги. — 1982. — №9. —- С.10-11.
11. Гоглидзе В.М. Основы совместной работы материалов с битумными и цементными вяжущими в полужестких дорожных покрытиях / Гоглидзе В.М., Дзидзиури М.Ш. // Труды СоюзДорНИИ. — М.: Транспорт. — 1971. — №4. — С. 111-118.
12. Братчун В.И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности // Братчун В.И., Золотарев В.А. — Макеевка: МОН Украины, ДонГАСА, 1998. — 226 с.
13. Богуславский А.М. Цементоасфальтобетон - материал для дорожных и аэродромных покрытий / Богуславский А.М., Чан Нгак Минь, Дорган В.В., Бубиков Б.А. //Автомобильные дороги. — 1985. — №4. — С. 14-15.
14. Веренько В.А. Опыт и перспективы применения композиционных материалов в дорожном строительстве. — Минск: БелНИИНТИ. — 1990. — 44 с.
15. Балашов С.Ф. Ускорение формирования эмульсионно-минеральных смесей с малоактивными минеральными вяжущими / Балашов С.Ф., Плотникова И.А. // Труды СоюзДорНИИ. — Повышение эффективности использования материалов при строительстве асфальтобетонных и черных покрытий. — 1989. — С.12.

16. Русин А.Н. Применение добавок для повышения вязкости битумов / Русин А.Н., Казакова Н.М., Махамадинов М.Ф., Ступакова Л.Ф. // Труды СоюзДорНИИ. — Совершенствование технологии строительства асфальтобетонных и других черных покрытий. — 1981. — С. 23-28.
17. Хавкин Б.М. Закономерности нарастания прочности битумоминеральных материалов на эмульсии / Хавкин Б.М. // Труды СоюзДорНИИ. — Улучшение качества и совершенствование технологии применения битумных эмульсий. — 1971. — Вып. 71. — С. 61-68.
18. Райт Т.П. Полиуретановые эластомеры / П.Райт, А.Камминг. — Л.: Химия. — 1973. — 304 с.
19. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов / Ю.Ю.Керча. — К.: Наукова думка. — 1979, 224 с.
20. Гуревич Д.А. Переработка отходов прмышленности полупродуктов и красителей. / Д.А.Гуревич. — М.: Химия. — 1980. — 160 с.
21. Брон Я.А. Переработка каменноугольной смолы / Я.А. Брон. — М.: Металлургиздат. — 1963. — 272 с.
22. Гагер Л.А. Физико-химия полимеров / Л.А.Гагер. — М.: Химия. — 1978, 544 с.
23. Роговина Л.Э. Природа студнеобразования, структура и свойства студней полимеров / Л.Э. Роговина, Г.А.Слонимский // Успехи химии. — 1974. — Т XIII. — Вып. 46. — С. 1102-1135.
24. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я.Малкин. — М.: Химия, 1977. — 440 с.
25. Френкель С.Я. Концентрированные растворы полимеров (Термодинамика и структура) / С.Я.Френкель, Т.К.Ельянович, Ю.М.Панов //Успехи химии и физики полимеров. — М.: Химия, 1970. — С. 87-138.
26. Гохман Л.М. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства / Л.М.Гохман, Е.И.Гурарий, А.О.Давыдова, Р.К.Давыдова. — М.: Государственная служба дорожного хозяйства Министерства транспорта Российской федерации. — Информавтодор. — 2002. — Вып. 4. — 112 с.

Н. М. КУМЕЙКО

ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ РЕСУРСО- ТА ЕНЕРГОЕКОНОМІЧНИХ ХОЛОДНИХ ДЬОГТЕБЕТОННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ УЛАШТУВАННЯ ПОКРИТТІВ НЕЖОРСТКОГО ДОРОЖНЬОГО ОДЯГУ З РЕГУЛЬОВАНИМИ ТЕРМІНАМИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ

Автомобільно-дорожній інститут Донецького національного технічного університету

Показано, що виробництво холодних сумішей у порівнянні з гарячими в 3-5 разів менш енергоємне. Формула товщини плівки органічного в'яжучого (запропонована професором Риб'євим І. О. і розвинена Корольовим І. В., Золотарьовим В. О. і ін. дослідниками) доповнена коефіцієнтом В, який характеризує зменшення товщини плівки залежно від консистенції органічного в'яжучого. Виконаний аналіз способів структурування органічних в'яжучих і енергії взаємодії на поверхні розділу фаз "органічне в'яжуче — мінеральний матеріал" з метою підвищення фізико-механічних властивостей бетонів у покритті нежорсткого дорожнього одягу. Показано, що найбільш ефективним способом одержання ресурсо- і енергоекономічних холодних дьогтебетонних сумішей для улаштування покриттів нежорстких дорожніх одягів є формування в структурі матриці бетону поліуретанових полімерів.

холодні дьогтебетони, способи регулювання структури, поліуретани, діізоціанат, кубові залишки дистиляції фталевого ангідриду

N. M. KUMEYKO

PRINCIPLES OF THE RECEPTION RESOURCE- AND ECONOMICAL COLD TAR CONCRETE MIXTURES FOR ARRANGEMENT COVERINGS OF NONRIGID OF THE ROAD CLOTHING WITH CONTROLLED PERIOD OF THE STRUCTURE FORMING

Automobile and Road Institute of Donetsk National Engineering University

It is shown that production of the cold mixtures in comparison with hot ones in 3-5 times less. The Formula of the film thickness of organic astringent (is offered by Professor Rybiev I.A. and is developed by Korolev I.V., Zolotarev V.A. and other researcher) is added by the coefficient B, characterizing reduction of the film thickness depending on consistence of organic astringent. The analysis of the structuring ways of organic astringents and energy of the interaction on surface of the phases division "organic astringent— mineral material" with the purpose enhancing physical and mechanical concrete properties in the covering of nonrigid road clothing. It has been shown that the most efficient way of the receiving of resource- and economical cold tar concrete mixtures for coverings establishing of nonridig road clothing is forming in the matrix structure of the concrete polyurethane polymers.

cool tar concrete, ways of regulations structure, polyurethans, diisocyanates, vat remainder to distillations anhydride

Кумейко Н. М. — асистент кафедри Проектування доріг та штучних споруд Автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: отримання холодних дьогтебетонів з регульованими термінами формування структури.
Кумейко Н. Н. — ассистент кафедры Проектирование дорог и искусственных сооружений Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: получение холодных дегтебетонов с регулируемыми сроками формирования структуры.
Kumeyko N. M. — an assistent of the "Roads Designing and Artificial Structures" Chair of Automobile and Road Institute of Doneck National Technical University. Scientific interests: receiving the cold tar concretes with controlled period the structure forming.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.974.2

А. Н. ЛИЩЕНКО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ШАМОТА И ТЕХНИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЁМА НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАМНЯ ГЛИНОЗЁМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Исследовано влияние добавок 20-60% молотых шамота и технического глинозёма от массы смеси с глинозёмистым цементом на термомеханические свойства камня глинозёмистого цемента. Установлено влияние содержания тонкомолотых добавок на прочность, среднюю плотность и открытую пористость камня глинозёмистого цемента при обычной температуре, после сушки и обжига при температуре 800^0 С.

Добавки шамота и глинозема сокращают усадку, снижают среднюю плотность и повышают пористость вяжущей матрицы, что будет благоприятно влиять на теплозащитные свойства легких бетонов на их основе.

жаростойкие бетоны, шамот, глинозём, термомеханические свойства

Введение. В качестве вяжущих при производстве жаростойких и огнеупорных бетонов могут использоваться портландцемент с кислыми добавками, глиноземистые цементы, композиции на основе жидкого натриевого стекла и фосфатной связки [1, 2].

Предельная температура применения бетонов на портландцементе невысокая и составляет, обычно, 1100-1200^0 С. Это связано со значительным содержанием в составе цемента CaO, Fe_2O_3, которые переводят в низкоплавкие эвтектики большое количество кремнезема и, особенно, алюмосиликатов тонкомолотых наполнителей и заполнителей. Недостатком портландцементных бетонов является также низкая остаточная прочность после нагрева при температуре 700-800^0 С, которая составляет 20-40% от исходной. Это предопределяет низкую термостойкость бетона в температурном интервале 20-800^0 С [2].

Алюмосиликатные бетоны на глиноземистом цементе, содержащем 30-50% Al_2O_3, более стойки к воздействию высоких температур, чем бетоны на основе портландцемента. В зависимости от состава глиноземистого цемента и вида применяемых заполнителей остаточная прочность цементного камня и бетонов после дегидратации при температуре 800^0 С составляет 40-60% от исходной. Алюмосиликатные бетоны на глиноземистом цементе характеризуются также более высокой термической стойкостью при попеременном нагреве и охлаждении [3].

В алюмосиликатных бетонах на глиноземистом цементе уже при температуре 1200-1300^0 С появляется значительное количество расплава в результате плавления эвтектики как в самом цементном камне, так и в зоне его контакта с заполнителями. Поэтому максимальная температура службы бетонов на обычном глиноземистом цементе не превышает 1300^0 С [1, 3-5].

Согласно диаграмме состояния [6] температура плавления, а значит и огнеупорность, системы CaO-Al_2O_3-SiO_2 существенно увеличивается при содержании глинозема свыше 60-65%. Поэтому для увеличения температуры службы в связку бетонов на глиноземистых цементах необходимо вводить высокоглиноземистые добавки и использовать соответствующие заполнители. Одним из наиболее дешевых и доступных высокоглиноземистых материалов является технический глинозем, выпускаемый, в основном, как сырье для получения алюминия. Его производят путем осаждения гидратов глинозема из растворов алюминатов натрия по методу Байера с последующим обжигом порошкообразного материала при температуре 1100-1200^0 С. Сравнительно невысокая температура

© А. Н. Лищенко, 2010

обжига приводит к тому, что технический глинозем состоит, в основном, из метастабильного γ- Al_2O_3, который значительно более химически активен, чем, например, корунд — γ- Al_2O_3.

Глиноземные комбинаты выпускают технический глинозем в виде дисперсного порошка с размером частиц до 100 мкм. Эти частицы состоят из агрегированных, спекшихся микрокристаллов γ- Al_2O_3, размер которых обычно не превышает 1 мкм. Нахождение частиц обожженного технического глинозема в виде сравнительно крупных флокул с высокой пустотностью между микрокристаллами γ- Al2O3 приводит к тому, что технический глинозем в тесте нормальной густоты характеризуется значительной водопотребностью [7]. Можно предположить, что домол технического глинозема приведет, во-первых, к увеличению его химической активности за счет повышения удельной поверхности и, во-вторых, за счет разрушения пористых флоккул снизит водопотребность смесей. Снижение водопотребности, в свою очередь, должно повысить прочность смешанных вяжущих, понизить усадку при обычной температуре и в процессе обжига при высоких температурах.

Цель работы — определить влияние тонкомолотых добавок шамота и глинозёма, а также их содержания на термомеханические свойства жаростойких композиций на глинозёмистом цементе.

Объекты и методы исследований. Физико-механические свойства цементного камня изучались на образцах-кубах с ребром 2 см, изготовленных из теста нормальной густоты (ГОСТ 310.3). Уплотнение образцов производилось на стандартной (ГОСТ 310.4) лабораторной виброплощадке, время вибрации составляло 15-20 сек. Все образцы твердели в нормальных условиях при температуре 20 ± 2^0 С. Перед обжигом кубики просушивались в течение суток до постоянной массы при температуре 110^0 С. Обжиг производился по режиму: нагрев и охлаждение со скоростью 200^0 С/ч, выдержка при 800^0 С в течение 4 часов. Усадка изучалась на балочках 4х4х16 см с корундовыми реперами. Образцы формовались из теста нормальной густоты. Открытая пористость определялась по водопоглощению образцов с последующей (не предыдущей) сушкой.

Экспериментальные исследования. Интерпретация результатов. Результаты исследования влияния содержания молотого шамота на предел прочности камня глиноземистого цемента приведены на рис. 1. Их анализ показывает, что при введении 20% шамота от массы смеси с цементом активность смешанного вяжущего понижается незначительно — примерно на 8%.

Дальнейшее увеличение содержания добавки до 40-60% приводит к более резкому падению активности, которая снижается соответственно до 79 и 46% от прочности образцов на бездобавочном цементе.

После сушки при 110^0 С происходит значительное снижение прочности образцов. Причем с введением и увеличением добавки шамота относительное падение прочности камня смешанных вяжущих существенно понижается. Так, остаточная прочность камня глиноземистого цемента без добавки шамота составила после сушки 25%, а при введении 60% шамота — 60%. Падение прочности высушенных образцов связано, вероятнее всего, с перекристаллизацией новообразований глиноземистого цемента в результате "самозапарки" на начальной стадии сушки.

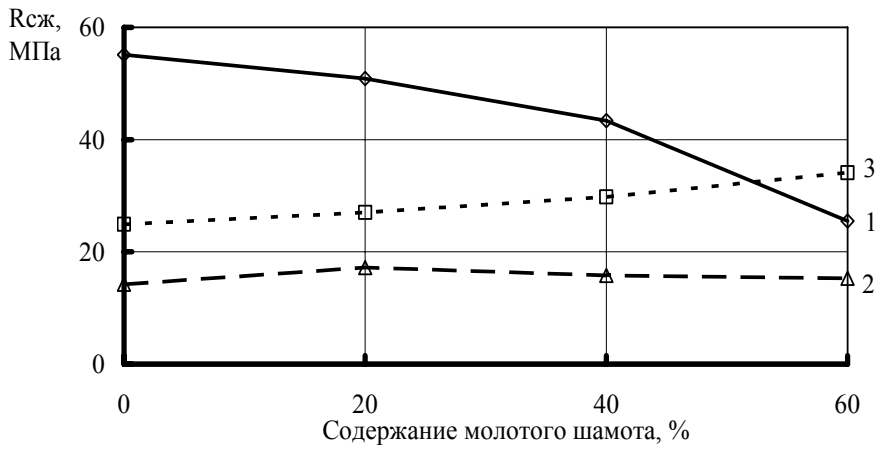


Рисунок 1 — Влияние содержания молотого шамота на предел прочности (Rсж) камня глиноземистого цемента: 1 — после 28 суток нормального твердения; 2 — то же и последующей сушки; 3 - то же и последующего обжига при 800^0 С.

Еще более благоприятное воздействие добавка шамота оказывает на прочность образцов, обожженных при 800^0 С. Увеличение добавки шамота ведет к практически прямолинейному росту прочности цементного камня.

Введение технического глинозема вызывает еще большее снижение активности глиноземистого цемента. Это снижение практически прямо пропорционально массе добавки и при содержании 40-60% глинозема становится чрезмерным — падение прочности составляет соответственно 65 и 90% (рис. 2).

При введении 20% глинозема прочность высушенных образцов увеличивается с 14,2 МПа до 37,5 МПа, что относительно к активности равно соответственно 26 и 104%. Последующее увеличение содержания глинозема вызывает, как и при испытании после 28 суток нормального твердения, практически прямо пропорциональное снижение прочности образцов. При этом, по мере увеличения содержания глинозема, относительная остаточная прочность возрастает до 170%.

Аналогично добавки шамота увеличение содержания глинозема в смешанном вяжущем ведет к практически прямолинейному росту прочности цементного камня, обожженного при 800^0 С.

Добавка шамота к глиноземистому цементу существенно снижает потери массы камня вяжущего в температурном интервале 110-800^0 С (рис. 3). Это свидетельствует о снижении степени гидратации вяжущего. Однако непропорциональное массе добавки шамота снижение потерь массы после

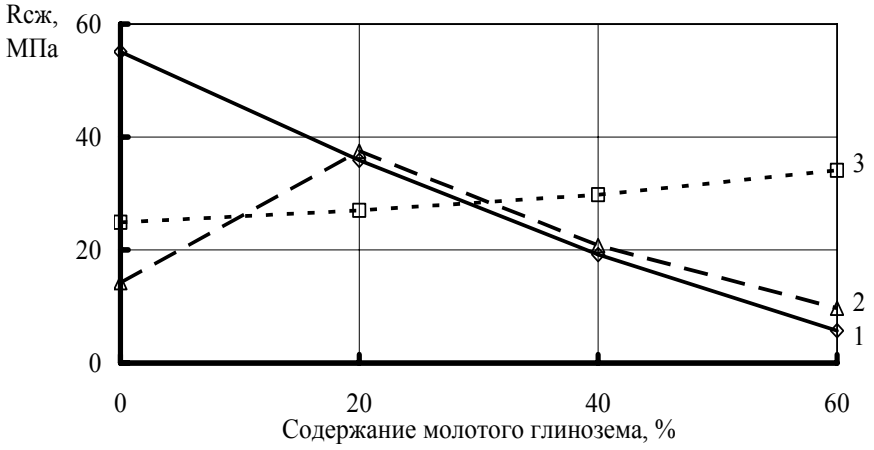


Рисунок 2 — Влияние содержания молотого глинозема на предел прочности (Rсж) камня глиноземистого цемента: 1 — после 28 суток нормального твердения; 2 — то же и последующей сушки; 3 — то же и последующего обжига при 800^0 С.

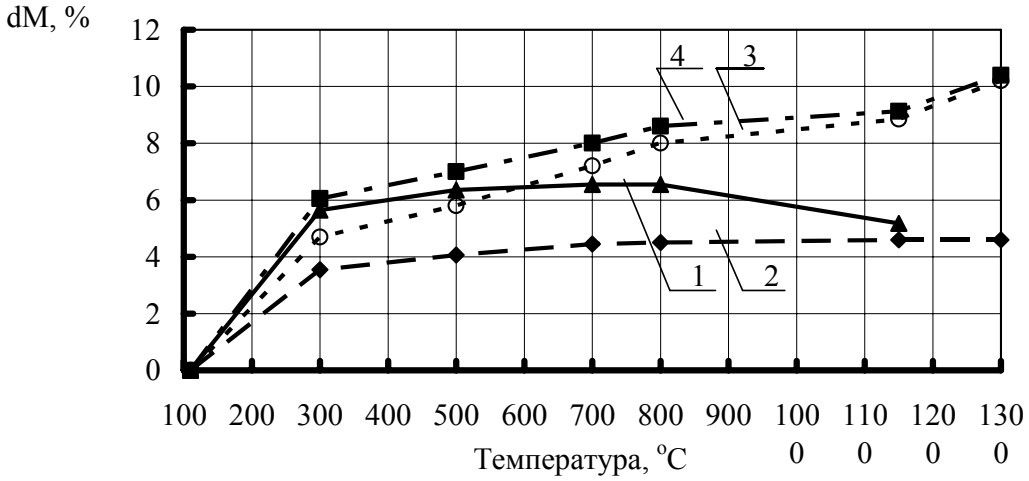


Рисунок 3 - Зависимость потери массы (dM) камня глиноземистого цемента от температуры обжига и содержания добавок молотых шамота и глинозема: 1 — без добавок; 2 — 60% шамота; 3 и 4 — соответственно 40 и 60% глинозема.

прогрева при 800^0 С с 6,55% у камня из чистого глиноземистого цемента до 4,5% у состава с 60% шамота свидетельствует либо об увеличении степени гидратации цемента, либо об активной структурообразующей роли шамота уже на стадии твердения.

Примечательно, что камень глиноземистого цемента заметно увеличивает свою массу после обжига в температурном интервале 800-1150^0 С, что, возможно, связано с окислением оксида железа, либо окислением железа, намолотого при помоле цемента. Характерно также, что после обжига при 1300^0 С образцы цементного камня растрескиваются, что не дало возможности определить их усадку (рис. 4).

Введение глинозема в количестве 40-60% от массы смеси с глиноземистым цементом практически не изменяет содержание адсорбированной воды, удаляемой в температурном интервале 110-500^0 С. Дальнейший подъем температуры обжига до 800-1150^0 С существенно повышает потери массы композиций с глиноземом, что свидетельствует об увеличении содержания кристаллогидратов, т.е. активной структурирующей роли добавки при твердении вяжущих.

Возрастание потерь массы цементным камнем с 40 и 60% глинозема в температурном интервале 1150-1300^0 С связан, вероятно, с улетучивание щелочи глинозема.

Введение шамота заметно увеличивает усадку камня вяжущего на глиноземистом цементе в интервале температур 110-700^0 С, что подтверждает структурирующее влияние шамота на продукты твердения. Вероятно, что шамот увеличивает дисперсность продуктов твердения, т.к., несмотря на существенное сокращение потерь массы, т.е. количества продуктов твердения, их усадка увеличивается (см. рис. 4).

Для состава с шамотом примечательным является также то, что после обжига при 1300^0 С фиксируется значительный рост линейных размеров образцов, составляющий 0,91%. Возможно это связано с появлением эвтектических расплавов, которые при охлаждении переходят в стекло, менее плотное, чем перешедшее в расплав твердое вещество.

Как и при исследовании потерь массы добавка к глиноземистому цементу глинозема мало влияет на усадку цементного камня после прогрева при температурах 110-1150^0 С. Однако дальнейший подъем температуры до 1300оС вызывает существенное уплотнение образцов. При введении 40 и 60% глинозема усадка образцов только в температурном интервале 1150-1300^0 С достигает соответственно 1,74 и 2,73%.

Добавки шамота и глинозема равномерно снижают среднюю плотность и увеличивают открытую пористость камня глиноземистого цемента как после сушки, так и после обжига при 800^0 С. При этом обжиг вызывает небольшое увеличение пористости образцов с добавкой шамота, а глинозем несколько сокращает ее (табл. 1).

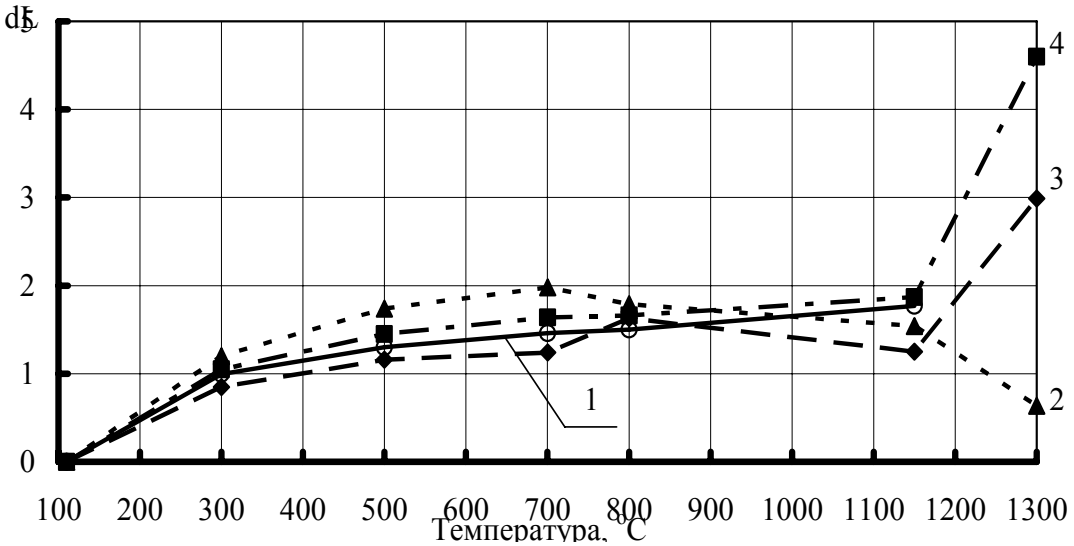


Рисунок 4 — Зависимость усадки (dL) камня глиноземистого цемента от температуры обжига и содержания добавок молотых шамота и глинозема: 1 — без добавок; 2 — 60% шамота; 3 и 4 — соответственно 40 и 60% глинозема.

Таблица 1 — Влияние содержания шамота и глинозема на среднюю плотность и открытую пористость камня глиноземистого цемента

Показатель	Вид добавки	Содержание добавки, %			
		0	20	40	60
Средняя плотность после сушки при 110°С, кг/м^3	Шамот	1850	1780	1700	1620
	Глинозем		1820	1790	1765
Средняя плотность после обжига при 800°С, кг/м^3	Шамот	1723	1700	1677	1656
	Глинозем		1710	1690	1578
Открытая пористость после сушки при 110°С, %	Шамот	25,7	27,2	28,8	31,3
	Глинозем		29,1	33,2	37,6
Открытая пористость после обжига при 800°С, %	Шамот	22,6	27,3	31,1	35,4
	Глинозем		26,9	30,1	34,5

Выводы. Таким образом, тонкомолотые шамот и глинозем, снижая в приемлемых диапазонах исходную прочность камня вяжущих на основе глиноземистого цемента, существенно повышают его прочность после обжига при температуре 800^0 С.

Добавки шамота и глинозема к глиноземистому цементу сокращают усадку, снижают среднюю плотность и повышают пористость вяжущей матрицы, что будет благоприятно влиять на теплозащитные свойства легких бетонов на их основе.

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. Инструкция по технологии приготовления жаростойких бетонов. СН 156-79. —- М.: Стройиздат, 1979. — 40 с.
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. СНиП 2.03.04-84. Бетонные и железобетонные конструкции, предназначенные для работы в условиях воздействия повышенных и высоких температур / Госстрой СССР. — М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1988. — 54 с.
6. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологи / Д.С. Белянкин, В.В. Лапин, Н.А. Торопов. — М.: Промстройиздат, 1954. — 372 с.
7. Лайнер А.И. Производство глинозема. — М.: Металлургиздат, 1961. — 620 с.

Г. М. ЛІЩЕНКО

ВПЛИВ ДОБАВОК ШАМОТУ ТА ТЕХНІЧНОГО ГЛИНОЗЕМУ НА ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАМЕНЮ ГЛИНОЗЕМИСТИХ ЦЕМЕНТІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив добавок 20-60% мелених шамоту та технічного глинозему від маси суміші з глиноземистим цементом на термомеханічні властивості каменю глиноземистого цементу. Встановлено вплив вмісту тонкомелених добавок на міцність, середню густину та відкриту пористість каменю глиноземистого цементу при звичайній температурі, після сушки та випалювання при температурі 800^0 С.

Добавки шамоту та глинозему зменшують усадку, знижують середню густину й підвищують пористість в'яжучої матриці, що сприятливо впливатиме на теплозахисні властивості легких бетонів на їх основі.

жаростійкі бетони, шамот, глинозем, термомеханічні властивості

G. M. LISCHENKO

INFLUENCE OF BURNT CLAY ADDITIVES AND TECHNICAL ALUMINA ADDITIVES ON THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT STONE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of additives of burnt clay and technical alumina additives (20-60% of additives mixture with alumina cement) on the thermomechanical properties of cement stone has been investigated. The influence of fine grained additives on the durability, average density and open porosity of cement stone at the normal temperature as well as after drying ant burning processes (800^0 C) has been established.
The additives of burnt clay and alumina reduce drying shrinkage and average density and increase porosity of binding matrix. It is a favorable factor that affects on the heat-protective properties of the light-weight concretes.

heat resistant concrete, burnt clay, alumina, thermomechanical properties

Ліщенко Ганна Миколаївна — аспірант, асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.
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.
Lischenko Ganna Mykolayevna — the post-graduate student, the assistant of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: astringents concretes.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд
Випуск 2010-5(85)

УДК 666.972.162

Е. В. САХОШКО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И ПРОЧНОСТЬ БЕТОНА

С применением метода математического планирования эксперимента выполнено исследование влияния состава органо-минеральной добавки полифункционального действия на подвижность самоуплотняющихся бетонных смесей и прочность бетона. Перед применением агломерированный микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов измельчался в бисерной мельнице в растворе С-3+NaOH. Полученная органо-минеральная суспензия может использоваться как комплексная добавка к бетону, обеспечивающая высокие показатели подвижности смесей и прочностные характеристики бетона. Рассмотрена целесообразность частичной замены портландцемента в составах бетона молотым доменным граншлаком, для которого комплексная органо-минеральная суспензия выполняет роль щелочного активатора.

суперпластификатор, подвижность бетонной смеси, предел прочности при сжатии

Формулировка проблемы. Минеральные добавки являются неотъемлемым компонентом современных бетонов. Их применение позволяет снизить содержание клинкерного цемента, модифицировать состав новообразований камня вяжущего, повысить плотность структуры, и, как следствие, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных условиях эксплуатации. Минеральные добавки представляют собой тонкоизмельченные материалы, которые состоят из частиц, имеющих в подавляющем большинстве случаев неправильную геометрическую форму, и, как правило, являются полидисперсными системами. Дозировка минеральных добавок в бетон составляет обычно 15-20 % и выше от массы портландцемента [1].

Эффективность минеральных добавок во многих случаях зависит от удельной поверхности, особенно в тех случаях, когда на их поверхности адсорбируются или взаимодействуют с ней ПАВ или другие модификаторы поверхности [2]. Чем выше удельная поверхность микронаполнителя, тем он эффективнее и тем меньше его требуется для достижения наибольшего эффекта повышения прочности бетона или снижения расхода цемента.

При формировании наноструктуры модифицированного бетона важную роль играет ультрадисперсный аморфный кремнезем. Его гидравлическая активность по показателю пуццоланизации в структуре цементной матрицы более чем в 1,5 раза выше минеральной добавки трепела [3, 4].

Эффективность микрокремнезема в бетоне зависит, прежде всего, от содержания аморфного диоксида кремния, а также дисперсности кремнеземистой пыли. Микрокремнезем может поставляться на мировой строительный рынок в четырех отпускных формах: в неуплотненном сухом состоянии (as-produced powder), в уплотненном состоянии (densified silica fume), в виде брикетов (pelletized silica fume) и в виде пасты — концентрированной суспензии (water-based slurry of silica fume) [5].

Чаще всего микрокремнезем в бетоне используют в сухом уплотненном состоянии в виде агломератов размером от 10 мкм до нескольких миллиметров, что облегчает его транспортирование, хранение и дозирование. Однако в процессе обычного перемешивания бетонной смеси определенное количество агломератов остается в исходном состоянии, превышая размеры частиц портландцемента, что снижает эффект микронаполнения. Крупные агломераты склонны также к химическим реакциям в бетоне, что в неблагоприятных условиях может вызвать щелочную коррозию бетона.

© Е. В. Сахошко, 2010

Среди металлургических предприятий Украины по выплавке ферросплавов наиболее стабильный химический состав и высокое содержание диоксида кремния (более 90%) имеет микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов. После реконструкции завода (2001 г.) печи № 7-8 переведены на выплавку ферросиликомарганца, технология которого предусматривает мокрый способ газоочистки. При этом на 1 тонну выплавляемого ферросплава приходится 8-12% отходов в виде шлама, что в среднем за сутки составляет 300-320 т. Образующаяся при газоочистке пульпа транспортируется по трубопроводам в шламонакопители [6].

В шламонакопителях в процессе хранения пересыщенный раствор монокремневой кислоты "стареет", т.е. происходит конденсация силанольных групп (SiOH) с образованием силоксановых (Si — O — Si) связей по схеме:

$$nSi(OH)_4 = (SiO_2)_n + 2n(H_2O).$$

В результате агрегирования частиц ультрадисперсного кремнезема в конечном счете образуется "твердая фаза" аморфного кремнезема в форме осадка. Для использования такого микрокремнезема в составах бетонных смесей обязательным условием является предварительное его диспергирование. В то же время механическое измельчение конденсированного микрокремнезема (помол в шаровых мельницах) не решает данную проблему, так как наряду с процессом диспергирования происходит агрегирование мелких частиц с образованием укрупненных агрегатов.

С другой стороны, диспергирование агломератов микрокремнезема может быть осуществлено и в жидкой среде, например, в бисерных мельницах, применяемых для получения ультрадисперсных продуктов в жидкой среде путем перетирания суспензии материала твердыми шариками — бисером. При этом, для повышения степени дисперсности микрокремнезема в качестве жидкой среды целесообразно использовать раствор суперпластификатора, например, С-3 с едким натром. Полученная органо-минеральная суспензия может использоваться как комплексная добавка к бетону, обеспечивающая высокие показатели подвижности смесей и прочностные характеристики бетона. Едкий натр в составе органо-минеральной добавки будет выполнять роль щелочного активатора молотого доменного гранулированного шлака, применяемого в качестве частичной замены портландцемента.

Целью работы является оценка эффективности комбинирования доменного гранулированного шлака с предварительно приготовленной суспензией микрокремнезема, суперпластификатора и щелочного агента на свойства самоуплотняющихся бетонных смесей и бетона.

Характеристика исходных материалов, оборудования и методов исследований

Исходными компонентами для приготовления самоуплотняющихся бетонных смесей были приняты следующие материалы:

— портландцемент (ПЦ) Балаклеевского комбината CEM I-500 N (активность 525 кгс/см²);
— кварцевый песок Краснолиманского песчаного карьера;
— гранитный щебень фракции 5-10 мм;
— натр едкий технический (ГОСТ 2263-79);
— разжижитель С-3 (ТУ 2481-001-51831493-00);
— агломерированный микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов мокрой газоочистки;
— молотый доменный гранулированный шлак Донецкого металлургического завода.

Диспергирование агломерированного микрокремнезема осуществлялось в лабораторной бисерной мельнице. Такие мельницы применяют для измельчения широкого круга материалов в лакокрасочной, керамической, пищевой, химической, горнодобывающей и др. отраслях промышленности. Разновидности бисерных мельниц обеспечивают толщину помола от 6 нанометров до 200 мкм.

Бисерная мельница (рис. 1) представляет собой цилиндрический сосуд с мешалкой или перемешивающим ротором, имеющим ряд вспомогательных функций и обеспечивающим различные режимы перемешивания и циркуляции бисера. Мельница заполнена бисером (стеклянные шарики диаметром 2-5мм) на 70-80% объема. При размоле в камеру заливают суспензию размалываемого порошка, которая заполняет весь свободный объем. При вращении ротора мельницы происходит движение бисера, который перетирает частицы материала. По окончании работы суспензию материала сливают из мельницы.

Ротор бисерной мельницы может иметь различные конфигурации. Для мельниц с малой энергонапряженностью применяют роторы с эксцентриковыми элементами, например, ротор с 5-10

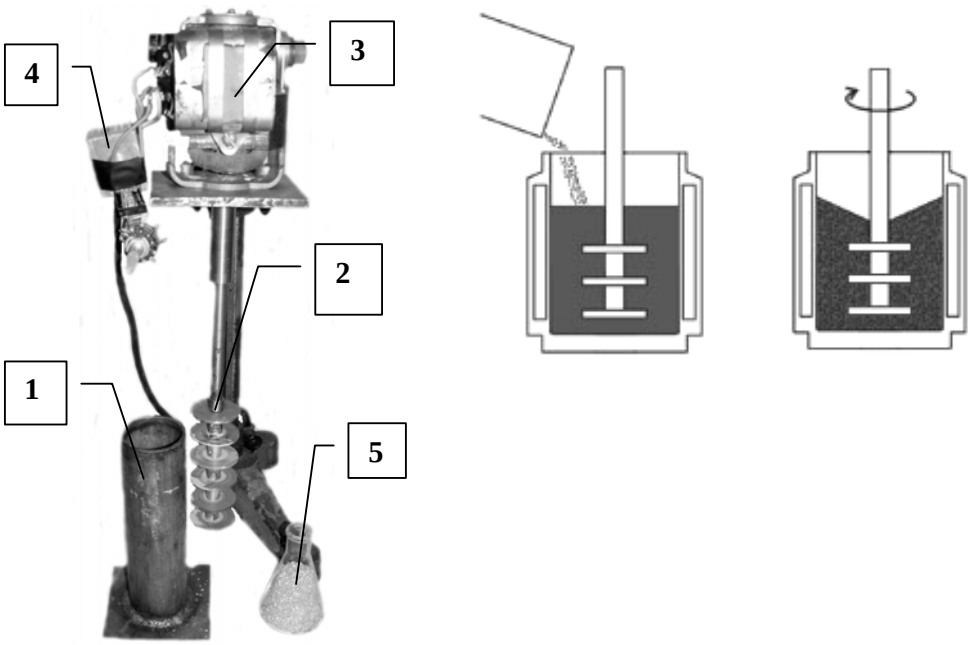


Рисунок 1 — Схема бисерной мельницы: 1 — металлический цилиндрический сосуд; 2 — перемешивающий ротор; 3 — электродвигатель; 4 — тиристорный регулятор скорости вращения; 5 — стеклянный бисер.

эксцентриковыми дисками. Для получения большей энергонапряженности применяют роторы со штифтами — 4-6 штифтов по окружности, 4-10 штифтов вдоль ротора. Ротор может иметь систему для циркуляции охлаждающей жидкости и вывод материала.

С целью оптимизации состава бетона по расходу дисперсных минеральных добавок проведены исследования с применением метода планирования эксперимента (ПФЭ 3^k) [7-9], позволяющие при определенных оптимальных параметрах достичь максимальной прочности бетона в возрасте 3 (R_3) и 28 (R_{28}) суток при обеспечении требуемой подвижности (текучести) бетонных смесей. Таким образом, показатели R_3, R_{28} и $d_{расп.}$ — служили параметрами оптимизации.

Показателями технологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей могут служить такие характеристики, как текучесть смеси (slump flow, с), выражаемая временем расплыва стандартного конуса до диаметра 50 см — T_{50} см, а также расплыв стандартного конуса (Slump, см) (рис. 2, 3). При определении показателей подвижности смесей использовали мини-конус с размерами — диаметр нижнего основания 140 мм, верхнего — 70 мм, высота — 200 мм, объем — 2 л, при этом показатель текучести выражен временем расплыва мини-конуса бетонной смеси до диаметра 35 см.

Для проведения испытаний был принят базовый состав бетона, кг/м^3: портландцемент М500 — 442 кг; щебень гранитный фракции 5-10 мм — 796 кг; песок кварцевый — 885 кг; микрокремнезем — 24,5 кг; вода — 287 л; суперпластификатор С-3 — 6,63 кг.

Значения факторов варьирования, их физический смысл и уровни варьирования приведены в табл. 1. План эксперимента и значения параметров оптимизации приведены в табл. 2.

Таблица 1 — Кодирование факторов ПФЭ-3k

№ п/п	Код фактора	Физический смысл фактора	Ед. изм.	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					-1	0	+1
1	X_1	Концентрация NaOH от массы цемента	%	0,5	0,5	1	1,5
2	X_2	Содержание доменного гранулированного шлака (взамен части цемента)	%	10	15	25	35
3	X_3	Содержание С-3 от массы цемента	%	0,25	1,25	1,5	1,75

Рисунок 2 — Текучесть смеси до диаметра 50 см (T_{50} cm slump flow, с).

Рисунок 3 — Расплыв стандартного конуса (Slump flow — Abrams cone, см).

Таблица 2 — Матрица планирования эксперимента

№ п/п	Кодирование переменных			Натуральные значения переменных, кг/м^3			Взаимодействие факторов		
	X_1	X_2	X_3	NaOH	ДГШ	С-3	$X_1 \cdot X_2$	$X_1 \cdot X_3$	$X_2 \cdot X_3$
1	+	+	+	6,63	154,7	7,74	+	+	+
2	-	+	+	2,21	154,7	7,74	-	-	+
3	+	-	+	6,63	66,3	7,74	-	+	-
4	-	-	+	2,21	66,3	7,74	+	-	-
5	+	+	-	6,63	154,7	5,53	+	-	-
6	-	+	-	2,21	154,7	5,53	-	+	-
7	+	-	-	6,63	66,3	5,53	-	-	+
8	-	-	-	2,21	66,3	5,53	+	+	+
9	0	0	0	4,42	110,5	6,63	0	0	0
Контр.	нет	нет	0	–	–	6,63			

Прочность при сжатии бетона определяли на образцах-кубах с ребром 7 см в возрасте 3 и 28 суток нормального твердения. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Результаты экспериментов и обсуждение. На основании результатов эксперимента получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 (X_1, X_2, X_3) = 17,14+5X_3+2,84X_1X_2-0,31X_2X_3 , \quad (1)$$

$$Y_2 (X_1, X_2) = 37,3-5,13X_2+3,2X_1X_2, \quad (2)$$

$$Y_3 (X_1, X_2, X_3) = 340-47,5X_1-12,5X_2+27,5X_3+12,5X_1X_2-27,5X_1X_3-2,5X_2X_3. \quad (3)$$

Графическая интерпретация полученных математических зависимостей представлена на рис. 3-5.

Анализ уравнений регрессии показывает, что увеличение содержания в составе бетонной смеси доменного гранулированного шлака совместно с NaOH (факторы X_1+X_2) при постоянном расходе воды ведет к снижению удобоукладываемости и прочности бетона как в ранние, так и в поздние сроки

Таблица 3 — Свойства бетонной смеси и бетонов

№ опыта	Текучесть T_{35}, с	Расплыв, мм	ρ_0, кг/м^3	$R_{сж3}$, МПа	$R_{сж28}$, МПа
1	4	350	2310	23,44	41,25
2	2	470	2280	18,1	33,25
3	3	350	2200	17,5	35,75
4	2	530	2290	29,5	48,75
5	3	350	2270	11,5	25,0
6	1	370	2310	11,3	29,25
7	3	350	2240	10,3	38,25
8	1	410	2240	15,5	47,0
9	2	340	2210	8,75	37,0
Контрольный	2	500	2290	31,0	65,0

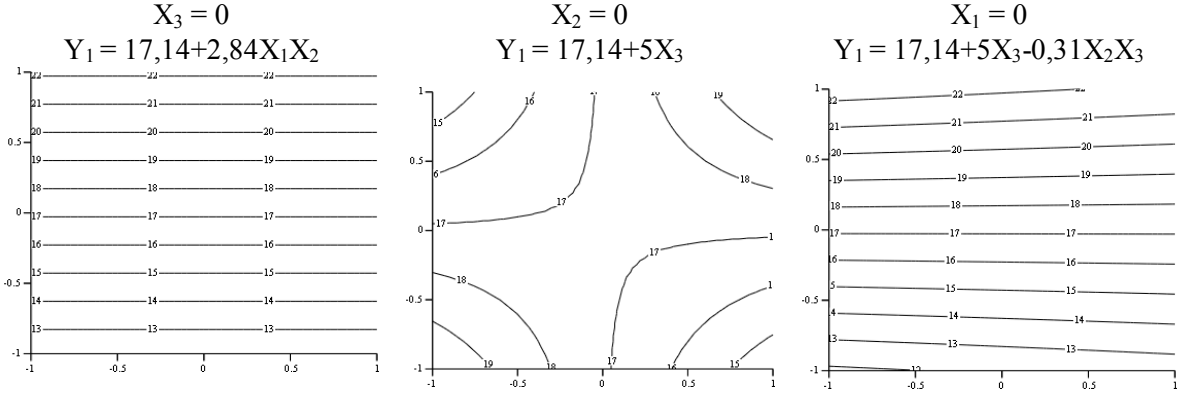


Рисунок 3 — Зависимость предела прочности при сжатии бетона в возрасте 3 суток нормального твердения (R_3) от факторов варьирования.

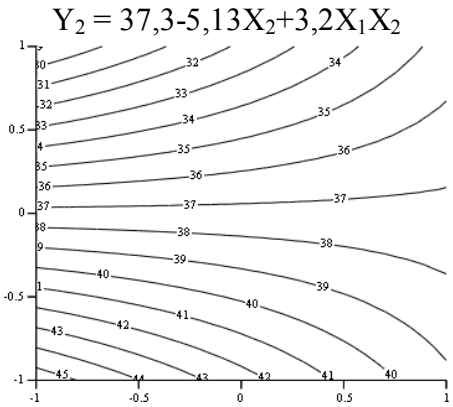


Рисунок 4 — Зависимость предела прочности при сжатии бетона в возрасте 28 суток нормального твердения (R_{28}) от факторов варьирования.

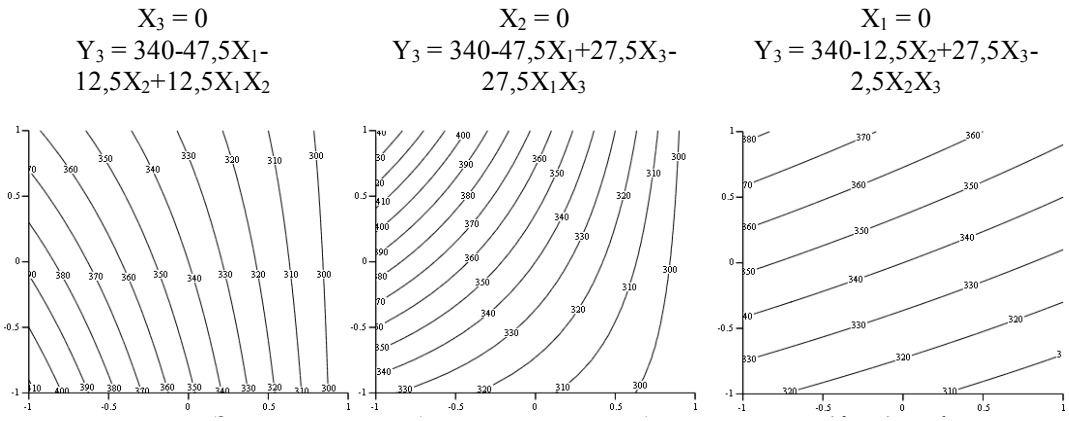


Рисунок 5 — Зависимость удобоукладываемости бетонной смеси ($d_{расп.}$) от факторов варьирования.

твердения. На подвижность бетонной смеси значительное влияние оказывает фактор X_3. При этом наибольший показатель удобоукладываемости достигается при условии максимального значения фактора X_3 и минимальных значений факторов X_1+X_2.

Следует отметить, что состав №8, у которого все факторы имеют минимальное значение, и состав №6, в котором только содержание доменного граншлака находится на максимальном уровне, показали малое значение текучести смеси. Однако с течением времени у состава №8 увеличилось значение диаметра расплыва, а у состава №6 — осталось без изменений. Такая же картина наблюдается и при

значениях прочности при сжатии. Составы №№ 3, 5 и 7, содержащие максимальное количество NaOH, имеют минимальное значение расплыва смеси при одинаковой текучести. Видимо происходит быстрая гидратация шлака, что приводит к схватыванию смеси. В то же время составы №№ 3 и 7, содержащие минимальное количество шлака, показали примерно одинаковые значения прочности при сжатии в 28-суточном возрасте. У состава №5 значение этой прочности намного ниже. Составы №2 и №4, в которых содержание щелочного агента находится на минимальном уровне, показали максимальные значения диаметра расплыва. В то же время это значение для состава №4 больше, за счет того, что содержание в нем шлака меньше. Эта же закономерность наблюдается и по значениям предела прочности при сжатии.

В контрольном опыте наблюдается максимальные значения текучести и прочности. Это объясняется тем, что для приготовления остальных образцов использовался шлак с высокой удельной поверхностью (520 $м^2$/кг), что вызывает более высокую водопотребность и приводит к уменьшению показателей подвижности и прочности.

Выводы.

1. Выполнена оптимизация состава самоуплотняющегося бетона по критериям удобоукладываемости бетонной смеси и прочности бетона при сжатии. Установлено, что максимальные показатели $d_{расп.}$ и Rсж достигаются при максимальном содержании суперпластификатора С-3 и минимальных количествах доменного гранулированного шлака и NaOH. Таким образом, по полученным данным можно сделать вывод, что введение доменного гранулированного шлака в сочетании со щелочным активатором отрицательно сказывается на качестве самоуплотняющегося бетона.

2. В дальнейшем необходимо исследовать влияние введения в самоуплотняющиеся бетоны доменного граншлака в сочетании с такими щелочными агентами, как Na_2SO_4 и Na_2CO_3, а в качестве суперпластификаторов использовать поликарбоксилатные эфиры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамачандран и др. Добавки в бетон: Справ. пособие // В.С. Рамачандран, Р.В. Фельдман, М. Коллепарди и др.; Под ред. В.С. Рамачандрана. — М.: Стройиздат, 1988. — 572 с.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справ. пособие; [пер. с англ.]; под ред. П.Г. Бабаевского. — М.: Химия, 1981. — 736 с.
3. Комохов П.Г. Наукоемкая технология конструкционного бетона как композиционного материала (часть 2) / П.Г. Комохов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2002. — №5. — С. 26-27.
4. Combination of Silica Fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes / M. Collepardi, Olagot J.J. Ogoumah, R. Troli [et.el] // the VII AIMAT Congress, 2004: Proc. — Ancona (Italy), 2004.
5. Malhotra V.M. Silica fume. A pozzolan of new interest for use in some concretes / V.M. Malhotra, G.G. Carette // Concrete Construction. — May 1982. — P. 443-446.
6. Зайченко Н.М., Сахошко Е.В., Назарова А.В. Высокопрочные мелкозернистые бетоны с добавкой органо-минерального модификатора на основе конденсированного микрокремнезема Стахановского завода ферросплавов // Современные проблемы строительства: ежегод. науч.-техн. сб. — 2006. — №4(9). — Донецк: Донецкий ПромстройНИИпроект. - С. 215-221.
7. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии (алгоритмы и примеры): Учеб. пособие. - Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. — 264 с.
8. Баженов В.И., Стрельченко А.Н. Основы планирования и моделирования в теории инженерного эксперимента. — М.: МАИ, 1983, 59 с., ил.
9. Х. Шенк. Теория инженерного эксперимента; пер. с англ. Е.Г. Коваленко. — М.: Изд-во "Мир", 1972. — 381 с.

О. В. САХОШКО

ВПЛИВ СКЛАДУ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОЇ ДОБАВКИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ДІЇ НА РУХЛИВІСТЬ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ, ЩО САМОУЩІЛЬНЮЮТЬСЯ, І МІЦНІСТЬ БЕТОНУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Із застосуванням методу математичного планування експерименту виконано дослідження впливу складу органо-мінеральної добавки поліфункціональної дії на рухливість бетонних сумішей, що самоущільнюються, і міцність бетону. Перед застосуванням агломерований мікрокремнезем Стахановського заводу феросплавів подрібнювався в бісерному млині в розчині С-3+NaOH. Отримана органо-мінеральна суспензія може використовуватися як комплексна добавка до бетону, що забезпечує високі показники рухливості сумішей і міцнісні характеристики бетону. Розглянута доцільність часткової заміни портландцементу в складах бетону меленим доменним граншлаком, для якого комплексна органо-мінеральна суспензія виконує роль лужного активатора.

суперпластифікатор, рухливість бетонної суміші, міцність при стиску

O. V. SAKHOSHKO

THE INFLUENCE OF THE ORGANO-MINERAL ADDITIVE COMPOSITION OF THE POLY-FUNCTIONAL ACTION ON MOBILITY OF SELF-COMPACTING CONCRETE MIXTURES AND CONCRETE DURABILITY

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

With application of the mathematical planning method of the experiment research of the influence of the organo-mineral additive composition of the poly-functional action on the mobility of self-compacting concrete mixtures and concrete durability. Before application the agglomerated microalumino of the Stakhanov ferroalloys Works was grounded in the bead mill in the solution of C-3+NaOH. The received organo-mineral suspension can be used as the complex additine to the concrete, providing the high indexes of mixtures mobility and concrete durable features. The expediency of partial replacement of Portland cement is considered in concrete compositions with grounded blast furnace slag, for which the complex organic-mineral suspension fulfils the role of the alkaline activator.

superplasticizer, mobility of concrete, a compression strength

Сахошко Олена Володимирівна — асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: бетони, що самоущільнюються.

Сахошко Елена Владимировна — ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: самоуплотняющиеся бетоны.

Sakhoshko Olena Volodymyrivna — assistant of the "Technologies of Building Materials, Products and Automobile Roads" Chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: self-compacting concretes.

УДК 666.692

О. П. ХІЛЬЧЕНКО
Криворізький технічний університет

РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШИХТ І РЕЖИМУ ТЕРМООБРОБКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНОГО ПОРИСТОГО ЗАПОВНЮВАЧА ІЗ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

Приведені результати дослідження впливу гранулометричного складу шихти з техногенної сировини для отримання штучного пористого заповнювача з мінімальною об'ємною щільністю та мінімальними витратами для його отримання. Встановлено, що із збільшенням витрати активованих глинистих розкривних порід і зменшенням меленого шламу в шихті спостерігається зменшення об'ємної щільності гранул заповнювача. Досліджено, що отримати заповнювач об'ємною щільністю менше 0,36 г/см^3 при достатній міцності не вдається унаслідок утворення великої кількості рідкої фази, яка впливає на зменшення міцності заповнювача. Визначений сумісний вплив на об'ємну щільність заповнювача вмісту меленого шламу і газоутворюючих та активованих глинистих покривних порід в сировинній суміші. Сумісний вплив компонентів на об'ємну щільність гранул заповнювача більший, ніж кожного окремо. Виконаний рентгенофазовий та деференціально-термічний аналізи порошків сировинних гранул, висушених до постійної ваги.

газоутворюючі покривні породи, гранулометричний склад, шлам, шихта, режим термообробки, об'ємна щільність гранул

Формулювання проблеми. Виробництво будівельних матеріалів останнім часом має багато проблем. Основною проблемою на фоні різкого підвищення вимог до ресурсозбереження і охорони надр є зменшення сировинної бази будівельної індустрії. Сьогодні будівельні матеріали і вироби виготовлять, в основному, з природної сировини і рідше — з побічних продуктів промисловості [1, 2]. Проте, щорічний видобудок у великих кількостях сировини за наявності взаємозамінних техногенних відходів інших галузей промисловості погіршує екологічну обстановку. Техногенні відходи — це відходи виробництва, які шкідливо впливають на життєдіяльність людини та навколишнє середовище, оскільки часто відходи на підприємствах викидають на звалище, через небажання залучати їх до використання в індустрії будівельних матеріалів [1].

Перехід до нової економічної формації, пов'язаної з економією енергоресурсів, різко гальмує розвиток виробництва штучних пористих заповнювачів, а отже, і легких бетонів [3]. Питання енергозбереження завжди тісно пов'язані з питаннями економіки, екології, конкурентоспроможності продукції, заощадження власних природних ресурсів.

Зростання цін на всі види енергоносіїв приводить до зростання витрат на будівництво і експлуатацію споруд [2]. Виникає потреба в зниженні енерговитрат як при виробництві будівельних матеріалів, так і при експлуатації споруд. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є істотне підвищення термічного опору конструкцій нових і існуючих споруд, що може бути досягнуте за рахунок використання легких бетонів на пористому заповнювачі [4].

Легкі бетони на пористих заповнювачах, з одного боку, відрізняються значною середньою щільністю і значною теплопровідністю, а з іншого боку — підвищеною витратою цементу і дорогого керамзиту. Для розвитку житлового будівництва необхідний економічний легкий бетон з принципово новими властивостями із значно зниженою теплопровідністю на нових пористих заповнювачах, виробництво яких більш економічне, ніж керамзиту [1, 3, 4]. У зв'язку з цим основний напрям в розвитку виробництва штучних пористих заповнювачів — збільшення використання дешевшої техногенної сировини і, в першу чергу, відходів гірничорудної та металургійної промисловості,

© О. П. Хільченко, 2010

зниження енерговитрат на виробництво [5].

Метою даної роботи є дослідження за визначенням впливу гранулометричного складу шихти з техногенної сировини для отримання штучного пористого заповнювача, з мінімальною об'ємною щільністю та мінімальними енергетичними витратами для його отримання.

У дослідженнях застосували покривні породи Криворізького родовища і відходи підприємств гірничо-металургійного комплексу. Основними показниками сировинної суміші для отримання заповнювача є її речовий і гранулометричний склади. Для проведення досліджень за визначенням впливу гранулометричного складу шихти готувалися сухі суміші, які містять: подрібнений і не подрібнений шлам; не подрібнений шлам з додаванням подрібнених газоутворюючих покривних порід; подрібнений шлам і подрібнені газоутворюючі покривні породи.

Дозування сухих компонентів шихти здійснювалося по масі. Вміст подрібненого шламу і газоутворюючих розкривних порід приймався у відсотках від загальної маси сухих компонентів шихти, а відсоток витрати активованих глинистих розкривних порід приймався від загальної маси шихти.

Формування сировинних гранул проводилося при різному процентному вмісті шламу та газоутворюючих розкривних порід, що забезпечувало введення в шихту необхідної кількості активованих глинистих порід. Це дозволило виявити закономірність і характер впливу витрати шламу, газоутворюючих та активованих глинистих розкривних порід на властивості пористого заповнювача. Випалення сировинних гранул проводилося при температурі 850, 900, 950, 1050 і 1150^{0}С впродовж 5, 10, 15 і 20 хв.

Результати випробувань обпалених гранул з сировинної суміші, що містить частину подрібненого шламу, представлені на рис. 1-3. Отримані результати показують, що із збільшенням витрати активованих глинистих розкривних порід і зменшенням меленого шламу в шихті спостерігається зменшення об'ємної щільності гранул заповнювача.

Проте отримати заповнювач об'ємною щільністю менше 0,36 г/см^3 при достатній міцності не вдається унаслідок великої кількості рідкої фази, що утворюється і впливає на зменшення міцності заповнювача.

Кількість рідкої фази залежить багато в чому від вмісту тонкодисперсних частинок в суміші, оскільки крупніші зерна активної участі в створенні піропластичного розплаву не беруть, вони лише частково розчиняються. Додавання до шламу частини подрібнених газоутворюючих покривних порід дозволило отримати заповнювач з меншою об'ємною щільністю, але меншою міцністю, ніж у попередньому випадку, що видно із залежності, зображеної на рис. 2. Більше зниження об'ємної щільності гранул заповнювача при такій же кількості подрібненої частини шихти (рис. 1) відбувається внаслідок збільшеної кількості рідкої фази, що утворюється, з огляду на те, що активовані

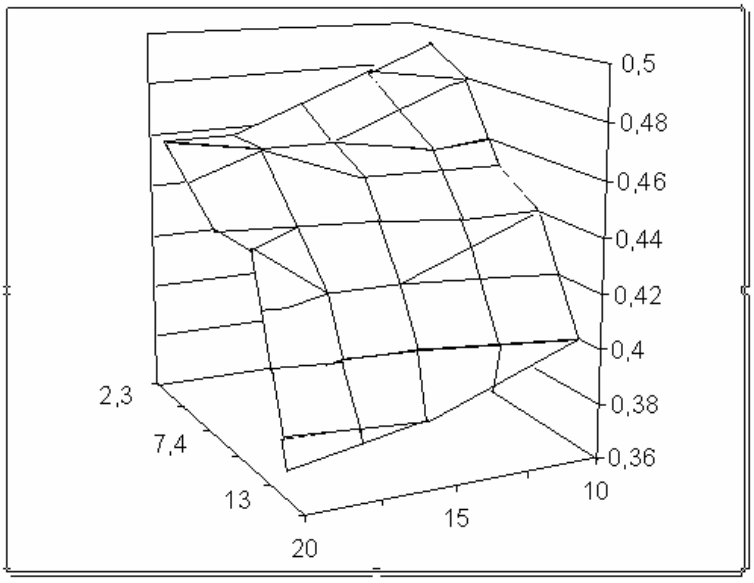


Рисунок 1 — Вплив вмісту меленого шламу і витрати активованих глинистих розкривних порід на об'ємну щільність заповнювача.

глинисті розкривні породи з мінералами газоутворюючих покривних порід утворюють більш легкоплавкі евтектики і відбувається інтенсивніше газовиділення.

Проведені також дослідження з вивчення сумісного впливу на об'ємну щільність заповнювача вмісту меленого шламу і газоутворюючих покривних порід в сировинній суміші. Результати цих досліджень представлені на рис. 3 і показують, що об'ємна щільність гранул заповнювача майже лінійно зменшується при зниженні витрати активованих глинистих розкривних порід. Проте, при вмісті по 15% подрібненого шламу і газоутворюючих покривних порід і при витраті активованих глинистих розкривних порід менше 10% спостерігається не зменшення, а збільшення об'ємної щільності гранул заповнювача. Це пояснюється зниженням в'язкості розплаву, і відбувається процес ущільнення, а не поризації. Сумісний вплив мелених компонентів на об'ємну щільність гранул

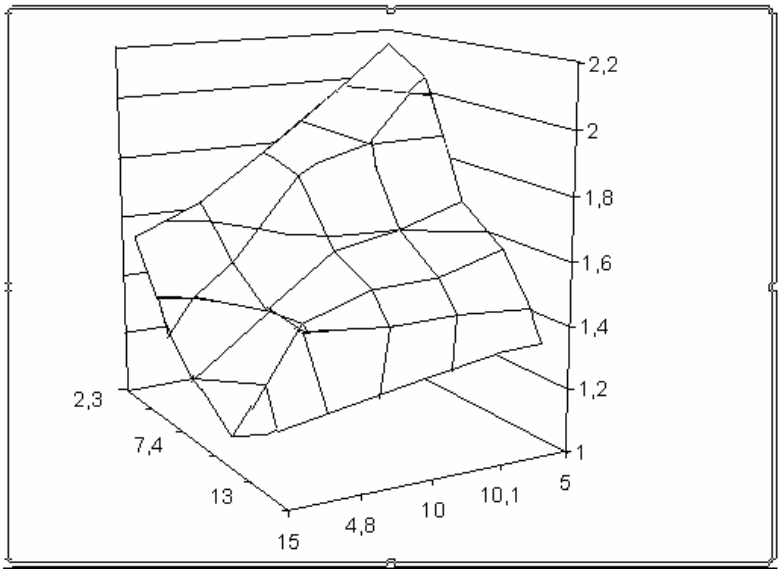


Рисунок 2 — Вплив вмісту мелених газоутворюючих покривних порід і витрати активованих глинистих розкривних порід на об'ємну щільність заповнювача.

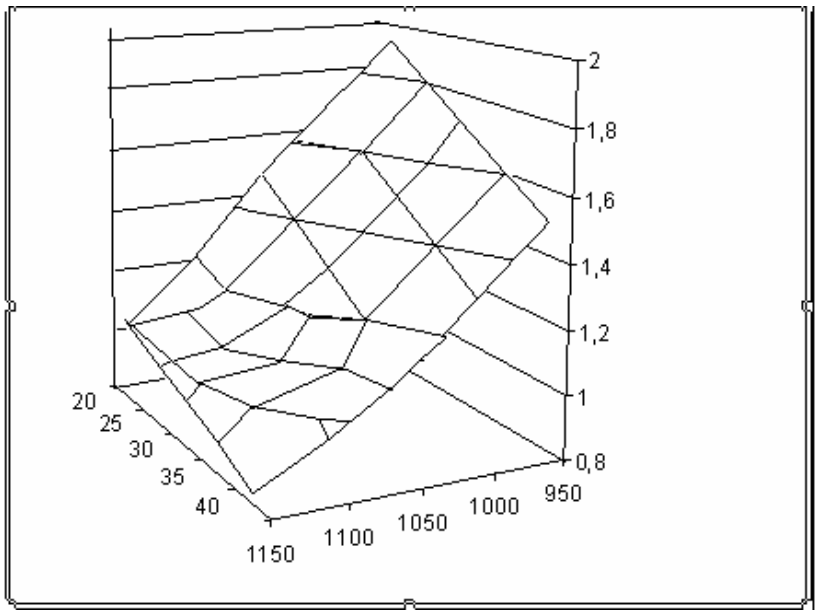


Рисунок 3 — Вплив вмісту меленого шламу, газоутворюючих покривних порід і витрати активованих глинистих розкривних порід на об'ємну щільність заповнювача.

заповнювача більший, ніж кожного окремо.

Залежності показують, що найбільш інтенсивне зниження об'ємної щільності відбувається за наявності в шихті до 40% газоутворюючих покривних порід. Рентгенофазний аналіз порошків сировинних гранул, висушених до постійної ваги, показав (рис. 4) наявність наступних мінералів: β-SiO_2 (β-кварц), $FeFe_2O_4$ — магнетит (магнітний залізняк), β-Fe_2O_3 — гематит, Al_2O_3 $2SiO_2$ — каолініт, 0,2RO Al_2O_3 $3SiO_3$ $1,5H_2O$ — монотерміт, близький до каолініту (за іншими даними перехідний матеріал між каолінітом і слюдою), гідрослюди, K_2O Al_2O_3 $6SiO_2$ — калієвий польовий шпат (ортоклаз), $K(Mg,Fe)_3$ $[AlSi_3O_{10}]$ $(OH,F)_2$ — біотит, $Al_2[AlSi_4O_{10}]$ $(OH)_2$ nH_2O ілліт (гідрослюда — проміжна освіта між мусковітом і каолінітом), хлорити із зразковим складом Mg_5Al $[AlSi_3O_{10}]$ $(OH)_8$, $CaMg(CO_3)_2$ доломіт, слюди — $CaSO_4$ — нерозчинний ангідрид, слюди — $CaCO_3$ — ісландський шпат, слюди — FeS_2 — пірит.

Диференціально-термічний аналіз порошків сировинних гранул показав (рис. 5) наявність ендоефектів при максимумі 140, 448, 584 і 720^0 С. Загальні втрати маси при прожарюванні до 800^0 С складали 6,1%. Ендоефект при температурі 140^0 С пов'язаний з видаленням адсорбційної води з глинистих мінералів: каолініту, монотерміта і близького до каолініту ілліта. Ендоефект при

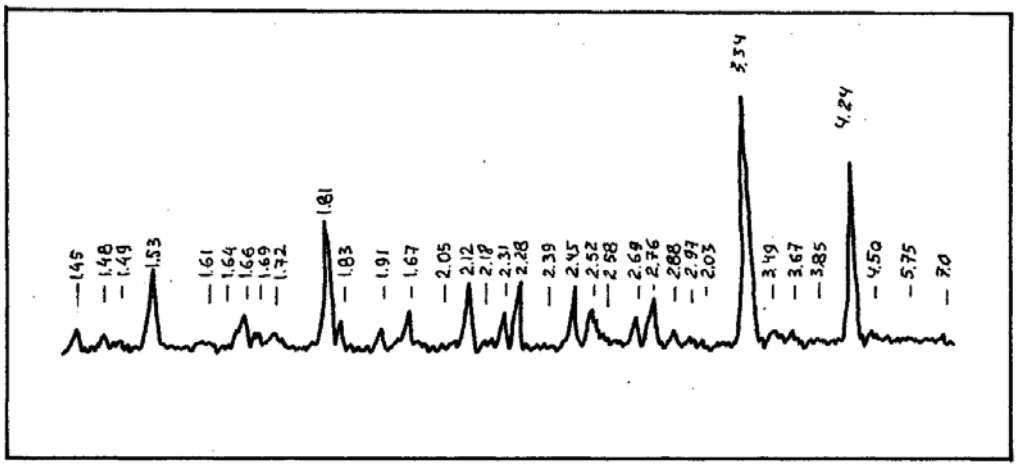


Рисунок 4 — Рентгенограма сировинних гранул.

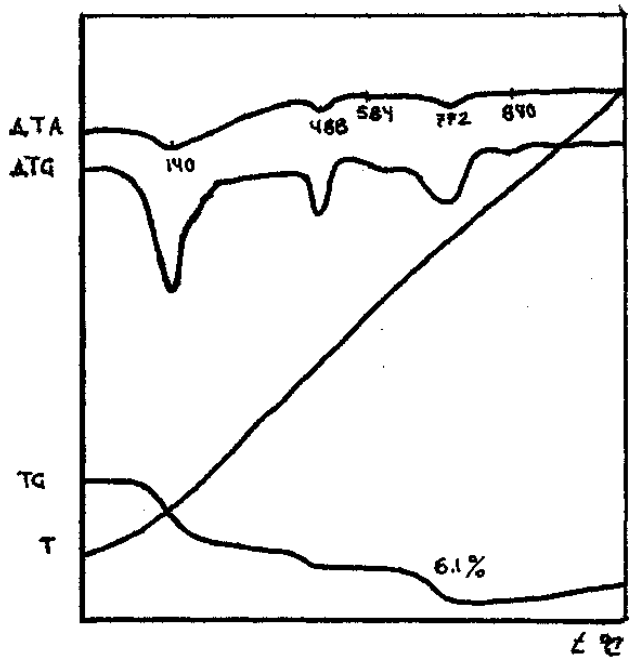


Рисунок 5 — Дериватограма сировинних гранул.

температурі в максимумі 448^0 С пов'язаний з видаленням конструкційної води з кристалічної решітки мінералів: каолініту, монотерміта з подальшим руйнуванням кристалічної решітки.

Невеликий ендоефект при температурі в максимумі 584^0 С пов'язаний з видаленням конструкційної води з кристалічної решітки мінералів: ілліта, гідрослюд, хлоритів. Ендоефект при температурі в максимумі 772^0 С пов'язаний з дисоціацією $CaCO_3$ і доломіту, а також з руйнуванням кристалічної решітки хлоритів. Розмитий ендоефект при температурі в максимумі рівної 840^0 С пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки гідрослюд та ілліту.

Висновки. З сировинної суміші, що містить шлам, газоутворюючі та активовані глинясті покривні породи отримали шихту для виготовлення штучного пористого заповнювача з мінімальною об'ємною щільністю та мінімальними енергетичними витратами для його отримання. Для отримання пористого заповнювача найбільш оптимальною є сировинна суміш, яка містить 20-40% газоутворюючих покривних порід і 6-10% активованих глинистих покривних порід, обпалених при температурі 950-1050^0 С.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шишкин А.А., Хильченко А.П. Технология производства искусственных заполнителей из отходов обогащения Криворожских ГОКов, вскрывших пород и доменных гранулированных шлаков // Будівельні конструкції. — Вип. 58. — К.: НДБІК, 2003. — С. 282-286.
2. Вторичные материальные ресурсы горной металлургии: В 2-х т. — Т.2 "Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос (образование и использование)": Справочник / В.Г. Барышников, Г.И. Пашков и др. — М.: Экономика, 1986. — 344 с.
3. Онацкий С.П. Производство керамзита. — М.: Стройиздат, 1987.
4. Комиссаренко Б.С., Чикноворьян А.Г. Керамзитобетон для эффективных ограждающих конструкций. — Самара: СамГАСА, 2003.
5. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Кочевих М.О. Заповнювачі для бетону: Підручник. —К.: ФАДА ЛТД, 2001. — 399 с.

А. П. ХИЛЬЧЕНКО

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ШИХТЫ И РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Криворожский технический университет

Приведены результаты исследования влияния гранулометрического состава шихты из техногенного сырья для получения искусственного пористого заполнителя с минимальной средней плотностью и минимальными расходами для его получения. Установлено, что с увеличением расхода активированных глинистых раскрывных пород и уменьшением молотого шлама в шихте наблюдается уменьшение средней плотности гранул заполнителя. Исследовано, что получить заполнитель средней плотностью менее 0,36 г/см^3 при достаточной прочности не удается в результате образования большого количества жидкой фазы, которая влияет на уменьшение прочности заполнителя. Определено совместимое влияние на среднюю плотность заполнителя содержания молотого шлама, газообразующих и активированных глинистых покрывных пород в сырьевой смеси. Совместимое влияние компонентов на среднюю плотность гранул заполнителя больше, чем каждого отдельно. Выполнен рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы порошков сырьевых гранул, высушенных до постоянной массы.

газообразующие покрывные породы, гранулометрический состав, шлам, шихта, режим термообработки, средняя плотность гранул

O. P. KHILCHENKO

ELEBORATION OF THE SCHIST COMPOSITIONS AND REGIME OF HEAT TREATMENT OF STOCK FOR THE RECEIPT OF ARTIFICIAL POROUS FILLER RECEIVING OF TECHNOGENOUS WASTE RAW MATERIAL

Krivorozhsk Technical University

The results of influence research of granular metric schist composition of technologies waste raw material for artificial porous filler gebeing with the splitness and minimum expenses have been given. It was established that with the increasing of using of the activated clay breeds and dereasing of grounded slag in the schist, there is diminishing of volume splitness of filler. It is investigated that to get a filler with the volume splitness less than 0,36 g/sm^3 and sufficient durability is not managed, as a result of plenty of liquid phase formation which influences on diminishing of filler durability. It was determined the compatible influence on the volume splitness of the filler of grounder sled, gas creating and activated clay breeds in raw material mixture. The compatible influence of components is more thanes the each separately. X-ray phase and differentially-thermal analyses of powders of raw material granules, dried up to permanent mass has been carried out.

gas creating breeds, particle-size, slag, stock, regime of heat treatment, volume splitness of granules

Хільченко Олександр Павлович — старший викладач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького технічного університету. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у будівельні матеріали.

Хильченко Александр Павлович — старший преподаватель кафедры строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского технического университета. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в строительные материалы.

Xilchenko Oleksandr Pavlovych — the senior lectures of the "Technology of Building Wares, Materials and Structures" Chair of Krivorozhsk Engineering University. Scientific interests: elaboration of effective technologies of technogenous waste raw material processing in building materials and wares.

УДК 691.32

О. О. ШИШКІНА
Криворізький технічний університет

ВЛАСТИВОСТІ ПІНОБЕТОННОЇ СУМІШІ, МОДИФІКОВАНОЇ МІНЕРАЛЬНО-ОРГАНІЧНОЮ ДОБАВКОЮ

Приведено результати досліджень властивостей бетонної суміші, призначеної для отримання пінобетону. У якості факторів, що підлягали дослідженню, прийняті кратність бетонної суміші — відношення об'єму бетонної суміші після спінювання до вихідного об'єму цієї суміші, тобто неспіненої суміші компонентів бетону, легкоукладність та життєздатність бетонних сумішей. Результатами досліджень доведено, що використання у якості мінерально-органічної добавки суміші поліспирту та залізовміщуючої речовини призводить до збільшення кратності та життєздатності бетонної суміші, але зменшення її легкоукладності. Оптимальний за ступенем збільшення об'єму системи "портландцемент — комплексна добавка" склад комплексної добавки характеризується вмістом залізовміщуючого компонента у кількості 15...25%, поліспирту — 0,3...0,4% від маси портландцементу.

бетонна суміш, об'єм, залізовміщуюча речовина, поліспирт, дослідження

Властивості пінобетонної суміші впливають на кінцеві властивості бетону, тому були проведені дослідження впливу комплексної мінерально-органічної добавки, яка складається з залізовміщуючої речовини та поліспирту, на властивості пінобетонної суміші, а саме на її кратність, легкоукладність та життєздатність.

Кратність бетонної суміші визначали як її технологічну характеристику, яка пов'язана з заповненням форми виробу та об'ємом замішування компонентів для отримання певного об'єму. У зв'язку із цим, визначення оптимального, за ступенем кратності цієї системи, полягало у визначенні співвідношень між його компонентами (табл. 1).

Дослідження проводили на портландцементі ПЦ II/Б-Ш-400 (виробник ВАТ "Кривий Ріг цемент") із вмістом у ньому доменного гранульованого шлаку у кількості 35% від його маси та ШПЦ III/А-400 (виробник ВАТ "Дніпроцемент") із вмістом у ньому доменного гранульованого шлаку у кількості 65% від його маси, а також портландцемент ПЦ I 500 (виробник ВАТ "Кривий Ріг цемент").

Величина водов'яжучого відношення при одержанні системи "цемент — комплексна добавка — заповнювач" у всіх випадках була прийнята різною.

За параметр оптимізації була прийнята основна, для даного випадку, властивість розглянутої системи — збільшення її об'єму, яка виражалася через кратність бетонної суміші.

Таблиця 1 — Змінні параметри

Найменування змінного параметра	Позначення змінного параметра
Співвідношення між поліспиртом та цементом, %	X_1
Співвідношення між залізовміщуючим компонентом і цементом, %	X_2
Співвідношення між заповнювачем і цементом	X_3

© О. О. Шишкіна, 2010

Вплив поліспирту та заповнювача на кратність бетонної суміші вивчався методом двохфакторного експерименту. У якості змінних параметрів прийняті величини X_1 та X_3.

В умовах експерименту введення в бетонну суміш заповнювача збільшує величину її кратності (рис. 1-3).

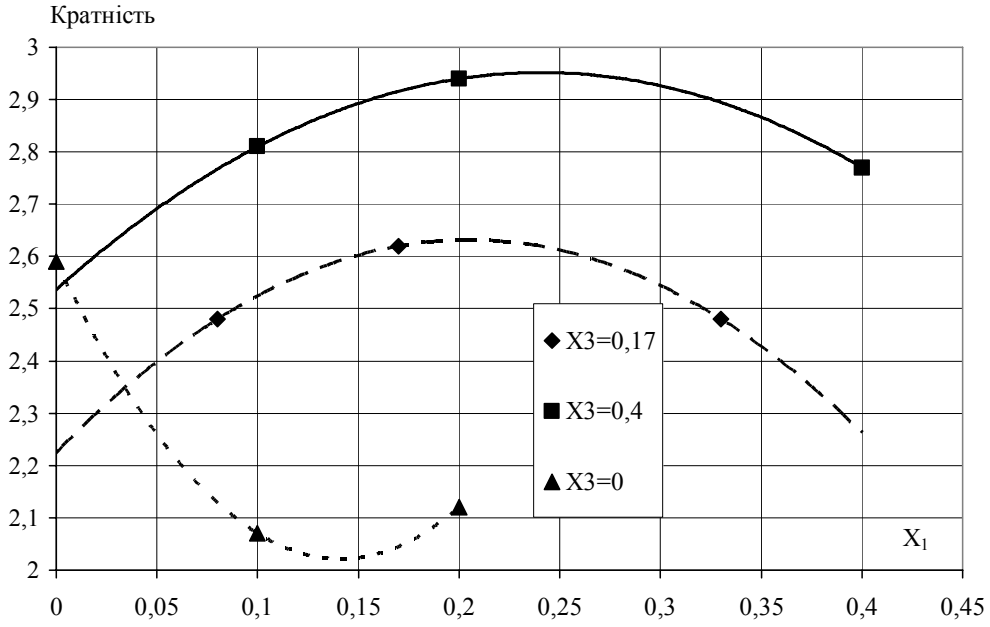


Рисунок 1 – Залежність кратності бетонної суміші від вмісту поліспирту (*В/Ц*=0,45).

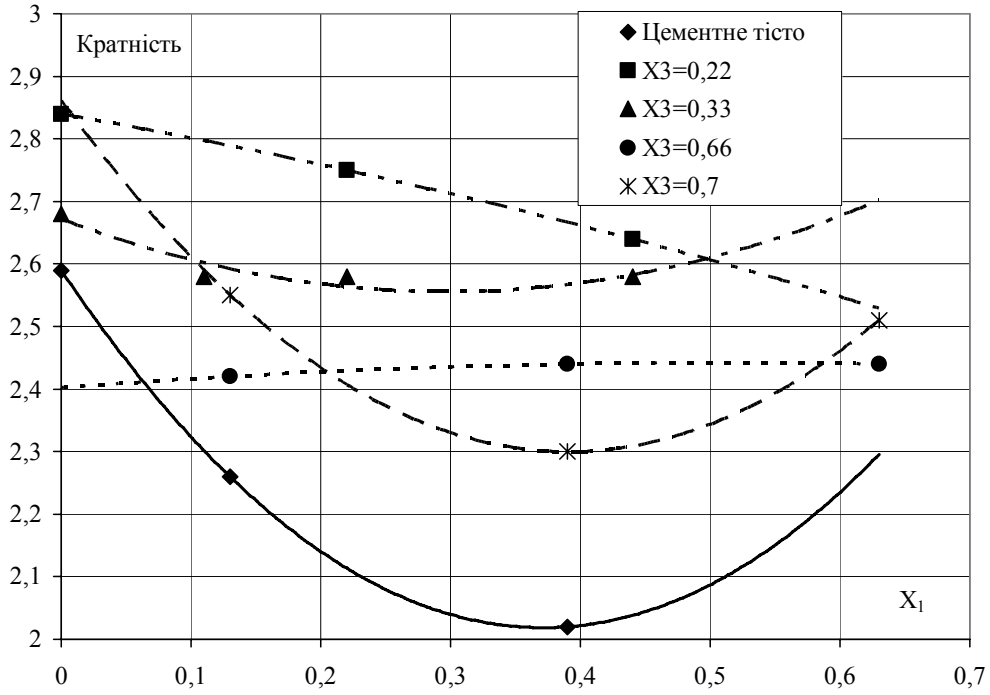


Рисунок 2 – Залежність кратності бетонної суміші від вмісту поліспирту (*В/Ц*=0,6).

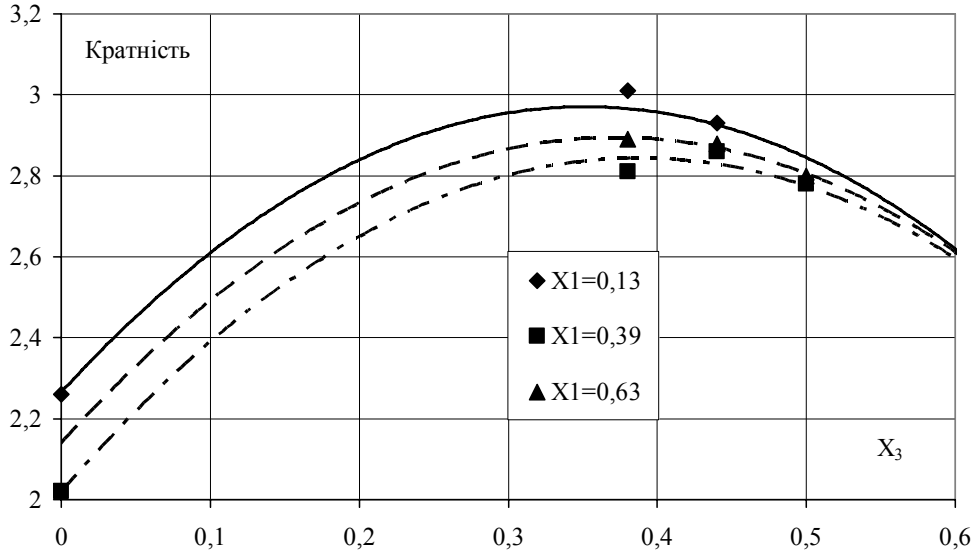


Рисунок 3 — Залежність кратності бетонної суміші від вмісту заповнювача.

При цьому, практично незалежно від вмісту поліспирту в бетонній суміші, оптимальна кількість в ній заповнювача за величиною кратності становить X_3 = 0,38. При цьому із збільшенням кількості заповнювача вплив витрати поліспирту на кратність бетонної суміші зменшується. Це може бути пояснено тим, що відбувається інтенсивна адсорбція поліспирту на частинках заповнювача, і менша його частка приймає участь у збільшенні об'єму системи при утворенні піни.

Як і у цементному тісті при достатньо великій величині водоцементного відношення і певному вмісті поліспирту кратність системи найменша (рис. 2). Однак при менших величинах водоцементного відношення (рис. 1) маємо зворотне явище — при певному вмісті поліспирту система має найбільшу кратність. Вочевидь це явище можна пояснити відомою взаємодією поліспирту з водою, що й призводить до отриманих результатів.

Таким чином, установлено, що введення заповнювача змінює залежність кратності бетонної суміші від вмісту поліспирту відносно такої залежності для цементного тіста. При цьому встановлено, що при певному вмісті заповнювача його вміст, а також вміст поліспирту практично не впливають на кратність бетонної суміші.

Вплив залізовміщуючого компоненту добавки та заповнювача на кратність бетонної суміші визначався методом двохфакторного експерименту. Вихідними параметрами було прийнято витрату залізовміщуючого компоненту та витрату заповнювача.

В умовах експерименту введення в бетонну суміш залізовміщуючого компоненту декілька зменшує її кратність, яка залишається більшою, ніж кратність цементного тіста та меншою, ніж кратність піни (рис. 4).

Це можна пояснити тим, що частинки залізовміщуючого компоненту в даному випадку відіграють роль частинок наповнювача, як частинки доменного гранульованого шлаку у цементі. Це призводить до збільшення сумарної кількості частинок залізовміщуючого компоненту та заповнювача понад оптимальну величину, що й призводить до зменшення кратності бетонної суміші.

Вплив заповнювача, поліспирту та залізовміщуючого компоненту на кратність бетонної суміші вивчався методом багатофакторного експерименту. За змінні параметри було прийнято співвідношення між поліспиртом і цементом — X_1, залізовміщуючим компонентом і цементом — X_2, а також відношення маси заповнювача до маси цементу — X_3 в бетонній суміші.

За параметр оптимізації прийнята кратність системи. Дослідження проводили на портландцементі при різній величині водоцементного відношення.

Результатами дослідів встановлено, що введення заповнювача не змінює оптимального співвідношення між поліспиртом і цементом, але введення залізовміщуючого компонента зменшує кратність бетонної суміші (рис. 5).

В умовах експерименту за величиною кратності системи "портландцемент — вода — комплексна добавка — піноутворювач — заповнювач" оптимальним є вміст залізовміщуючого компоненту — X_2

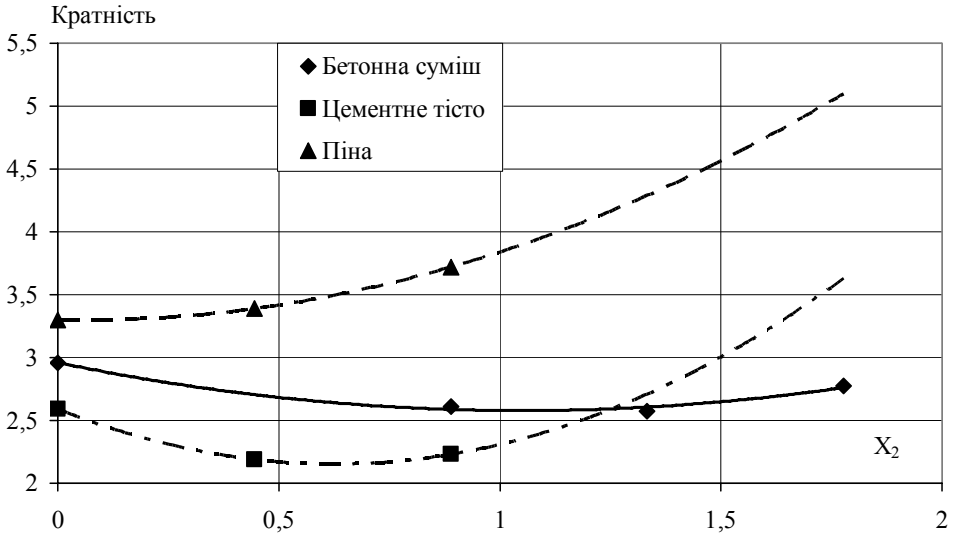


Рисунок 4 — Залежність кратності бетонної суміші від вмісту залізовміщуючого компоненту.

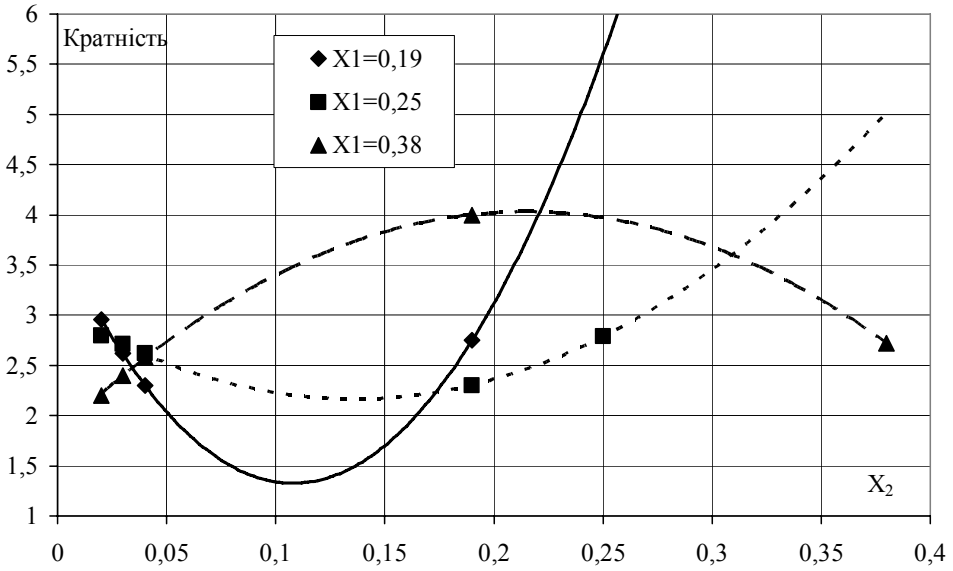


Рисунок 5 — Кратність бетонної суміші з комплексною добавкою.

у кількості 0,2 від маси цементу та поліспирту — X_1 у кількості 0,38% від маси цементу. При такому вмісті даних компонентів спостерігається максимальне збільшення об'єму системи при піноутворенні. Наявність заповнювача збільшує абсолютну величину кратності бетонної суміші.

Таким чином, оптимальний за ступенем збільшення об'єму системи "портландцемент — комплексна добавка" склад комплексної добавки характеризується вмістом залізовміщуючого компонента у кількості 15...25%, поліспирту — 0,3...0,4% від маси портландцементу.

Легкоукладність бетонної суміші, яка, для даного випадку, характеризується її текучістю, визначалася на сумішах різної рухливості. В дослідах в якості наповнювача використовували мелені залізовмісні гірські породи, а у якості заповнювача — немелені залізовмісні гірські породи.

Для готування даного бетону застосовувалися системи як без комплексної добавки, так із нею. Нормальна густота цементного тіста складала [*В/Ц*]=0,25. Щільність портландцементного клінкера $\rho_ц$ = 3000 кг/м^3. Щільність цементу з добавкою залізовмісних гірських порід — $\rho_ц$ коливалася від 3005 кг/м^3 до 3100 кг/м^3 в залежності від вмісту останнього.

При проведенні експериментів змінювали склади бетонної суміші за витратою цементу, вмістом наповнювача, який входив до складу комплексної добавки, та заповнювача (рис. 6).

Обробка результатів експериментів (рис. 6) дозволила одержати рівняння регресії, що відбиває залежність показника текучості бетонної суміші від наведеної товщини шару цементного тіста — *N* і розрідження цементного тіста — *Z*, яке має вигляд:

$$G = 0{,}0476 \cdot \tau^2 + 1{,}7293 \cdot \tau + 17{,}655, \quad (1)$$

(вірогідність 95%, S^2=0,12).

Аналіз результатів даних досліджень дозволяє зробити висновок про те, що залізовміщуючий компонент комплексної добавки здійснює більший вплив на реологічні властивості бетонної суміші, ніж заповнювач, а комплексна добавка виконує роль пластифікатора.

Життєздатність бетонних сумішей. Технологічні властивості бетонної суміші в значній мірі визначаються її життєздатністю, тобто здатністю зберігати свої технологічні властивості протягом певного часу.

При виконанні досліджень життєздатність бетонної суміші визначалася шляхом вимірювання осадки конуса бетонної суміші — ОК на протязі певного часу її існування при температурі навколишнього середовища (18±2)^0 С.

В умовах експерименту спостерігається помітне зменшення текучості суміші через одну хвилину після її виготовлення як з комплексною добавкою, так і без неї (рис. 7). Вочевидь це є наслідком початку гідратації цементу в бетонній суміші, яке й викликає зменшення її текучості.

У подальшому суміш без комплексної добавки продовжує інтенсивно втрачати рухомість, а суміш з комплексною добавкою в межах експерименту втрачає рухомість доволі повільно, що ще раз підтверджує пластифікуючу здатність комплексної добавки.

Таким чином, введення комплексної добавки знижує втрату рухливості бетонною сумішшю при позитивній температурі. Це можна пояснити тим, що компоненти комплексної добавки переводять воду у зв'язаний стан.

Обробка результатів проведених експериментів дозволила одержати рівняння регресії, що відбиває залежність показника текучості бетонної суміші — G від її віку — τ, яке має вигляд:

$$G = 0{,}0476 \cdot \tau^2 + 1{,}7293 \cdot \tau + 17{,}655, \quad (2)$$

(вірогідність 95%, S^2=0,14).

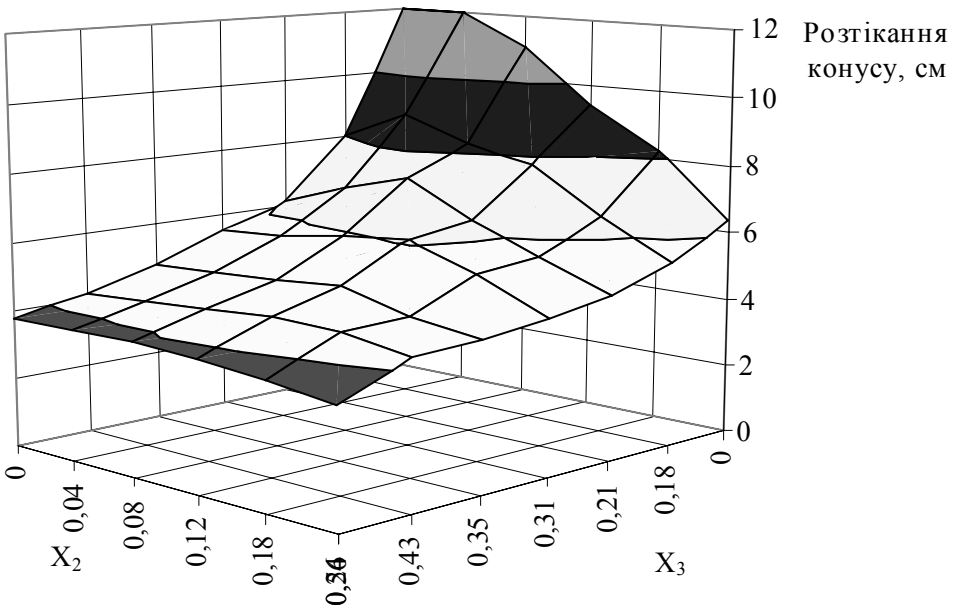


Рисунок 6 — Текучість бетонної суміші в залежності від вмісту залізовміщуючого компоненту (ЗВК) та заповнювача.

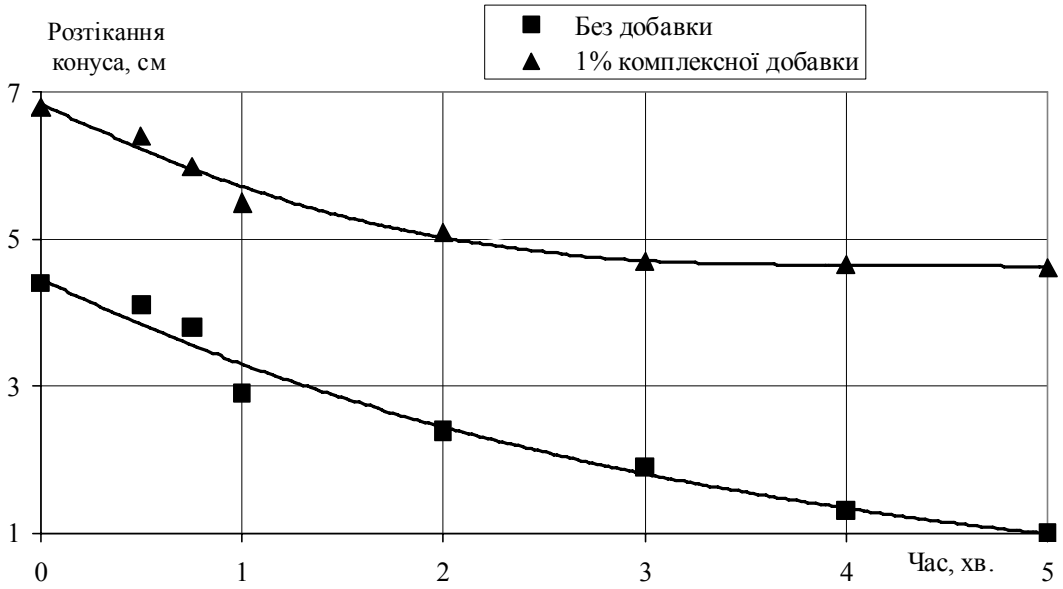


Рисунок 7 — Зміна в часі текучості бетонної суміші, що зберігалася при температурі (18±2)^0 С (склад бетону — 1:0,60:0,22=Ц:В:Зап.): Ц — витрата цементу; В — витрата води; Зап. — витрата заповнювача.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Симонов М. З. Основы технологии легких бетонов / Симонов М. З. — М.: Стройиздат, 1973. — 584 с.
2. Кевеш П. Д. Газобетон на пергидроле / П. Д. Кевеш, Э. Я. Эршлер. — М.: Госстройиздат, 1961. — 86 с.
3. Рамачандран В. Наука о бетоне: Физико-химическое бетоноведение / Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж.; пер. с англ. Т. И. Розенберг, Ю. Б. Ратиновой; под ред. В. Б. Ратинова. — М.: Стройиздат, 1986. — 278 с.
4. Меркин А. П. Непрочное чудо / А. П. Меркин, П. Р. Траубе. — М.: Химия, 1983. — 224 с.
5. Меркин Л. П. Особенности структуры и основы технологии получения эффективных пенобетонных материалов / Л. П. Меркин, Т. Е. Кобидзе // Строительные материалы. — 1988. — №3. — С. 16-18.

А. А. ШИШКИНА

СВОЙСТВА ПЕНОБЕТОННОЙ СМЕСИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

Криворожский технический университет

Приведены результаты исследований свойств бетонной смеси, предназначенной для получения пенобетона. В качестве факторов, которые подлежали исследованию, приняты кратность бетонной смеси — отношение объема бетонной смеси после вспенивания к исходному объему этой смеси, то есть не вспененной смеси компонентов бетона, удобоукладываемость и жизнеспособность бетонных смесей. Результатами исследований доказано, что использование в качестве минерально-органической добавки смеси полиспирта и железосодержащего вещества приводит к увеличению кратности и жизнеспособности бетонной смеси, но уменьшению ее удобоукладываемости. Оптимальный по степени увеличения объема системы "портландцемент — комплексная добавка" состав комплексной добавки характеризуется содержанием железосодержащего компонента в количестве 15...25%, полиспирта — 0,3...0,4% от массы портландцемента.

бетонная смесь, объем, железосодержащее вещество, полиспирт, исследования

O. O. SHISHKINA

PROPERTIES OF FOAM CONCRETE MIXTURE MODIFIED WITH MINERAL-ORGANIC ADDITIVE

Krivorozhsk Technical University

The results of properties researches of concrete mixture, intended for getting of foam concrete have been given. In the factors quality which were subjected to research, were accepted the ratio of concrete mixture is a relation of volume of concrete mixture after foaming to the initial volume of this mixture that is no foaming mixture of concrete, components workability and viability of concrete mixtures. It was proven that the results of researches, that using polyalcohol as mineral-organic additive of mixture of and iron contents matter brings to the increase of ratio and viability of concrete mixture, but to diminishing of its workability. Optimum on the stage of volume increasing of the system "Portland cement — complex additive" composition of complex additive is characterized by iron contents component of 15...25%, polyalcohol — 0,3...0,4% from of Portland cement mass.

concrete mixture, volume, iron content matter, polyalcohol, researches

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

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

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

ЗМІСТ

АЛЕКСАНДРОВ В. Д. Аналіз термодинамічних характеристик при затвердінні бетону у постійному електричному полі 3

АСТАХОВА Н. В., ШИШКІН О. О. Вплив активованого наповнювача тазалізосилікатного лужного колоїдного розчину на деформативні та адгезійні властивості цементного каменю 8

БОЛЬШАКОВ В. L, САВІН Ю. Л., ПРИХОДЬКО А. П, САВІН Л. С., ДУБОВ Т. Н, ЗАЛОГІНА Є. Б., САВІН Е. Ю. Дослідження впливу поверхнево-активних речовин на процеси при хімічній підготовці поверхні сталі перед скло емалюванням 14

БРАТЧУН В. І., СТОЛЯРОВА Н. О., ПАКТЕР М. К., БЕСПАЛОВ В. Л., КОНОВАЛОВ В. В., ДЕРКАЧ М. В., РИБАЛКО І. Ф. Литі органомінеральні суміші для ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг 21

ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ В. А., ЛЯШЕНКО Т. В., ГАВРИЛЮК В. П. Деякі зворотні задачі комп'ютерного будівельного матеріалознавства 33

ГАСАН Ю. Е, ЧЕРВЕНКО Є. М. Модифіковані композиційні гіпсовміщуючі в'яжучі речовини 39

ГОЦ В. І., ПАЛЬЧИК П. П, РЄЗНІК О. Ю, ЖУБІНСЬКА М. В. Особливості вилуговування склоподібних базальтів 45

ГРИГОРЕНКО Т. І., КОЧЕРГІН Ю. С., ГРИГОРЕНКО М. А., САМОЙЛОВА О. Е. Регулювання властивостей епоксидних композицій за допомогою тіоколів 50

ЄФРЕМОВ О. М. Фактори, що визначають високу термостійкість вогнетривких бетонів на основі лужних в'яжучих 57

ЗАЙЧЕНКО М. М., ГУБАР В. М, ВЕШНЕВСЬКА В. Е., ХАЛЮШЕВ О. К. Електричні явища та активаційні впливи в технології бетону Розвиток наукової школи В.А. Матвієнка в ДонНАБА 63

ЗОЛОТАРЬОВ В. О. Про розрахункові значення модулів пружності асфальтополімербетонів 73

КРИВЕНКО П. В., ПЕТРОПАВЛОВСЬКИЙ О. М., ГЕЛЕВЕРА О. Е, ФЕДОРЕНКО Ю. В. Управління реакцією "луг - лужно-реакційний заповнювач" в бетонах 79

КРИВЕНКО П. В., ГУЗІЙ С. Е., МОХОРТ М. О., ТРОПИНОВ А. М. Досвід використання геоцементних покриттів для захисту внутрішніх поверхонь димових труб від агресивного впливу димових газів 88

ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. І., НАРИЖНА О. М., ГУЛЯК Д. В., БЕСПАЛОВ В. Л. Фізико-хімія старіння дьогтев'яжучих речовин 94

ПУШКАРЬОВА К. К., СУХАНЕВИЧ М. В., БОНДАР К. В., МАРЦИХ А. С. Шлакомісікі цементи, модифіковані цеолітами, як основа для отримання гідроізоляційних розчинів 102

РАДОВСЬКИЙ Б. С. Про еволюцію критерію Кулона: від будівництва фортифікаційних споруддо проектування доріг 109

ШИНКЕВИЧ О. С., ЛУЦКИН Є. С. Аналіз трансформації зв'язків між характеристиками структури і властивостями в активованих вапняно-кремнеземистих композитах на основі методів комп'ютерного матеріалознавства 114

ЛЮБОМИРСЬКИЙ М. В. Особливості карбонізації вапняних в'яжучих матеріалів 121

МАРТИНЕНКО В. О., МОРОЗОВА Н. В. Науково-практичні семінари "Теорія та практика виробництва і використання ніздрюватого бетону у будівництві" 127

ПОПОВ С. В., БРАГІНСЬКИЙ В. Е., ДАВИДЕНКО В. П. Дослідження спеціальних властивостей бетону на заповнювачах із золошлакових сумішей ТЕС 135

ПУНАГІН В. В. Особливості структуроутворення цементної матриці монолітного бетону в умовах підвищених температур 140

РУДЕНКО Д. В. Полімерцементні композиції для відновлення несучої та гідро ізолюючої здатності залізобетонних конструкцій 145

БОРОДАЙ К. Т. Вплив температури нагріву на деформаційні властивості магнезіальних вогнетривких бетонів на основі силікатів і алюмінатів натрію 149

БИЧКОВ О. Б. Вплив речовин, що містять залізо, на міцність гіпсоцементного в'яжучого 155

КУМЕЙКО Н. М. Принципи отримання ресурсо- та енергоекономічних холодних дьогтебетонних сумішей для улаштування покриттів нежорсікого дорожнього одягу з регульованими термінами формування структури 160

ЛІЩЕНКО Е М. Вплив добавок шамоту та технічного глинозему на термомеханічні властивості каменю глиноземистих цементів 167

САХОШКО О. В. Вплив складу органо-мінеральної добавки поліфункціональної дії на рухливість бетонних сумішей, що самоущільнюються, і міцність бетону 173

ХІЛЬЧЕНКО О. П. Розробка складів шихт і режиму термообробки для отримання штучного пористого заповнювача із техногенної сировини 180

ШИШКІНА О. О. Властивості пінобетонної суміші, модифікованої мінерально-органічною добавкою 186

СОДЕРЖАНИЕ

АЛЕКСАНДРОВ В. Д. Анализ термодинамических характеристик при затвердевании бетона в постоянном электрическом поле 3

АСТАХОВА Н. В., ШИШКИН А. А. Влияние активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора на деформативные и адгезионные свойства цементного камня 8

БОЛЬШАКОВ В. И., САВИН Ю. Л., ПРИХОДЬКО А. П., САВИН Л. С., ДУБОВ Т. И., ЗАЛОГИНА Е. Б., САВИН Е. Ю. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процессы при химической подготовке поверхности стали перед стеклоэмалированием 14

БРАТЧУН В. И., СТОЛЯРОВА И. А., БЕСПАЛОВ В. Л., ПАКТЕР М. К., КОНОВАЛОВ В. В., ДЕРКАЧ М. В., РЫБАЛКО И. Ф. Литые органоминеральные смеси для ремонта покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог 21

ВОЗНЕСЕНСКИЙ В. А., ЛЯШЕНКО Т. В., ГАВРИЛЮК В. П. Некоторые обратные задачи компьютерного строительного материаловедения 33

ГАСАН Ю. Г., ЧЕРВЕНКО Е. И. Модифицированные композиционные гипсосодержащие вяжущие вещества 39

ГОЦ В. И., ПАЛЬЧИК П. П., РЕЗНИК А. Ю., ЖУБИНСКАЯ М. В. Особенности выщелачивания стекло подобных базальтов 45

ГРИГОРЕНКО Т. И., КОЧЕРГИН Ю. С., ГРИГОРЕНКО М. А., САМОЙЛОВА Е. Э. Регулирование свойств эпоксидных композиций с помощью тиоколов 50

ЕФРЕМОВ А. И. Факторы, определяющие высокую термостойкость огнеупорных бетонов на основе щелочных вяжущих 57

ЗАЙЧЕНКО И. М., ГУБАРЬ В. И., ВЕШНЕВСКАЯ В. Е., ХАЛЮШЕВ А. К. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона. Развитие научной школы В.А.Матвиенко в ДонНАСА 63

ЗОЛОТАРЕВ В. А. О расчетных значениях модулей упругости асфальтополимербетонов 73

КРИВЕНКО П. В., ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ О. И., ГЕЛЕВЕРА А. Е., ФЕДОРЕНКО Ю. В. Управление реакцией "щёлочь - щёлочно-реакционный заполнитель" в бетонах 79

КРИВЕНКО П. В., ГУЗИЙ С. Е., МОХОРТ И. А., ТРОПИНОВ А. М. Опыт применения геоцементных покрытий для защиты внутренних поверхностей дымовых труб от агрессивного воздействия дымовых газов 88

ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. И., НАРИЖНАЯ О. Н., ГУЛЯК Д. В., БЕСПАЛОВ В. Л. Физико-химия старения дегтевяжущих веществ 94

ПУШКАРЁВА Е. К., СУХАНЕВИЧ М. В., БОНДАРЬ Е. В., МАРЦИХ А. С. Шлакосодержащие цементы, модифицированные цеолитами, как основа для получения гидроизоляционных растворов 102

РАДОВСКИЙ Б. С. Об эволюции критерия Кулона: от строительства фортификационных сооружений до проектирования дорог 109

ШИНКЕВИЧ Е. С., ЛУЦКИН Е. С. Анализ трансформации связей между характеристиками структуры и свойствами в активированных известково-кремнеземистых композитах на основе методов компьютерного материаловедения 114

ЛЮБОМИРСКИЙ Н. В. Особенности карбонизации известковых вяжущих материалов 121

МАРТЫНЕНКО В. А., МОРОЗОВА Н. В. Научно-практические семинары "Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве" 127

ПОПОВ С. В., БРАГИНСКИЙ В. Е, ДАВИДЕНКО В. П. Исследование специальных свойств бетона на заполнителях из золошлаковых смесей ТЭС 135

ПУНАГИН В. В. Особенности структурообразования цементной матрицы монолитного бетона в условиях повышенных температур 140

РУДЕНКО Д. В. Полимерцементные композиции для восстановления несущей и гидроизолирующей способности железобетонных конструкций 145

БОРОДАЙ Е. Т. Влияние температуры нагрева на деформационные свойства магнезиальных огнеупорных бетонов на основе силикатов и алюминатов натрия 149

БЫЧКОВ А. Б. Влияние веществ, содержащих железо, на прочность гипсоцементного вяжущего 155

КУМЕЙКО Н. Н. Принципы получения ресурсо- и энергоэкономичных холодных дегтебетонных смесей для устройства покрытий нежестких дорожных одежд с регулируемыми сроками формирования структуры 160

ЛИЩЕНКО А. Н. Влияние добавок шамота и технического глинозёма на термомеханические свойствакамня глинозёмистого цемента 167

САХОШКО Е. В. Влияние состава органо-минеральной добавки полифункционального действия на подвижность самоуплотняющихся бетонных смесей и прочность бетона 173

ХИЛЬЧЕНКО А. П. Разработка составов шихты и режима термообработки для получения искусственного пористого заполнителя из техногенного сырья 180

ШИШКИНА А. А. Свойства пенобетонной смеси, модифицированной минерально-органической добавкой 186

CONTENTS

ALEKSANDROV V D. The analysis of thermodynamic characteristics while concrete hardening in constant electric field 3

ASTAKHOVA N. V., SHISHKIN O. O. Effect of activated filler and iron-silicate alkaline colloidal solutions on deformation and adhesion properties of the cement stone 8

BOLSHAKOV V. I., SAVIN YU. L., PRIKHODKO A. P., SAVIN L. S., DUBOV T. N., ZALOGINA E. B., SAVIN E. YU. Research of influence of superficial and active matters on processes while chemical preparation of the steel surface before glass enamelling 14

BRATCHUN V I., STOLAROVAN. O., BESPALOV V. L., PAKTER M. K., KONOVALOV V. V., DERKACH M. V., RIBALKO I. F. Compositions of the organic mineral mixtures for repair of coverages of non-rigid road clothes of highways 21

VOZNESENSKY V. A., LYASHENKO T. V., GAVRILIUK V. P. Some inverse problems in computational materials science 33

GASAN YU. GU., CHERVENKO YE. M. Modified composition containing gypsum binding substances 39

GOTZ V. I., PALCHIK P. P., REZNIK A. YU., ZHUBINSKAYA M. V. Particularities of leaching out ofglasslike structure basalts 45

GRIGORENKO T. I., KOCHERGIN YU. S., GRIGORENKO M. A., SAMOYLOVA O. E. Adjusting of properties of epoxy compositions by thiokols 50

YEFREMOV O. M. Factors determining the high thermal stability of fireproof concretes on the base of 57

ZAICHENKO M. M., GUBAR V. M., VESHNEVSKAYA V. G., KHALYUSHEV O. K. The electric phenomena and activating influences in the technology of concrete. Development of scientific school of V.A. Matviyenko in DNASA 63

ZOLOTARYOV V. O. About the calculation values of the modules of resiliency of asphalt polymer concretes 73

KRIVENKO P. V., PETROPAVLOVSKIY O. M., GELEVERA O. G., FEDORENKO YU. V. ASR regulation in concretes 79

KRIVENKO P. V., GUZIY S. G., MOKHORT M. A., TROPINOV O. M. Experience of application of geocement coverages for protection of internal surfaces of flues

PAKTER M. K., BRATCHUN V. I., NARYGNAYA O. M., GULAK D. V., BESPALOV V. L. Physic-chemistry of senescence of tar binding matters 94

PUSHKAROVA K. K., SUKHANEVYCH M. V., BONDAR K. V., MARTSYKH A. S. Slag-containing cements, modified by zeolites, as a basis for waterproofing mortars 102

RADOVSKIY B. S. About the evolution of Coulomb's criterion: from building of fortification buildings to designing of roads 109

SHINKEVY CH O. S., LUTSKIN YE. S. The analysis of transformation of connections between structure features and properties in activated lime-silica composites on the basis of methods of computer materiology 114

LYUBOMIRSKIY M. V Features of lime binding materials carbo nation 121

MARTYNENKO V. O., MOROZOVA N. V. Scientific and practical seminars "Theory and practice of autoclave aerated concrete production and application in construction" 127

POPOV S. V., BRAGINSKIY V. G., DAVIDENKO V. P. Research of the special properties of concrete on fillers of ash-slag mixtures of power stations 135

PUNAGIN V. V. Particularities of structure formation of monolithic concrete cement matrix in the conditions of high temperatures 140

RUDENKO D. V. Polymer-cement compositions for reestablishing of bearing and hydro isolated capability of reinforced-concrete structures 145

BORODAJ K. T. Heat temperature effect on deformation properties of magnesian refractory concretes on the basis of silicates and sodium aluminates 149

BYCHKOV O. B. Influence of matters containing iron on durability of gypsum-cement astringent 155

KUMEYKO N. M. Principles of the reception resource- and economical cold tar concrete mixtures for arrangement coverings ofnonrigidofthe road clothing with controlled period of the structure forming 160

LISCHENKO G. M. Influence of burnt clay additives and technical alumina additives on the thermomechanical properties of cement stone 167

SAKHOSHKO O. V. The influence of the organo-mineral additive composition of the poly-functional action on mobility of self-compacting concrete mixtures and concrete durability 173

KHILCHENKO O. P. Eleboration of the schist compositions and regime of heat treatment of stock for the receipt of artificial porous filler receiving of technogenous waste raw material 180

SHISHKINA O. O. Properties of foam concrete mixture modified with mineral-organic additive 186