ISSN 1814-3296

ВІСНИК

ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Випуск 2012-1(93)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ 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 2012-1(93)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

Макіївка 2012

Засновник і видавець
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 № 4 від 26.12.2011 р.

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 (відповідальний редактор випуску);
Зайченко М. М., д. т. н., професор (відповідальний секретар випуску);
Корсун В. І., д. т. н., професор;
Александров В. Д., д. х. н., професор;
Левін В. М., д. т. н., професор;
Петраков О. О., д. т. н., професор;
Вировий В. М., д. т. н., професор;
Золотарьов В. О., д. т. н., професор;
Білошенко В. О., д. т. н., с. н. с.;
Руденко Н. М., д. т. н., с. н. с.

Коректори Л. М. Лещенко, О. В. Гнєздилова
Програмне забезпечення С. В. Гавенко
Комп'ютерне верстання Є. А. Гринько

Підписано до друку 26.03.2012. Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.
Друк різографічний. Умов. друк. арк. 25,37. Тираж 300 прим. Заказ 073-12.

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@donnasa.edu.ua,
http://donnasa.edu.ua/ru/publishing_house/vestnik

Постановою Президії ВАК України від 27.05.2009 р. № 1-05/2 журнал внесено до переліку наукових фахових видань із технічних наук та архітектури

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

© Донбаська національна академія
будівництва і архітектури, 2012

УДК 666.92:517.9

К. М. МОСКАЛЕВА, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. А. ВОЗНЕСЕНСКИЙ
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ОЦЕНКА СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ РОЛИ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ КАК НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ПО РАЗНОСТЯМ ЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВЯЗКОСТИ

Анализируются функции вязкости модельных смесей – эмульсий трех полимеров и суспензий на их основе с тонкомолотым кварцем. Эффективная вязкость смесей с достаточной точностью описывается степенным реологическим уравнением Оствальда-Виля. Параметры уравнений определены по данным реологических измерений для каждой смеси согласно плана эксперимента, в котором варьируемые концентрации полимеров (рединспергируемого порошка, многофункциональной добавки, метилцеллюлозы) соответствовали условиям приготовления сухих строительных смесей для штукатурных растворов. Построены экспериментально-статистические модели зависимостей реологических параметров от концентраций полимерных компонентов. Для анализа реологического поведения модельных смесей используются разности логарифмов функций вязкости при изменении состава эмульсий и суспензий. Получены, в частности, неоднозначные количественные оценки влияния метилцеллюлозы, увеличение концентрации которой в эмульсии сдерживает разрушение структуры при сдвиговых деформациях, но увеличивает темп разрушения структуры суспензии.

модельная смесь, эмульсия, концентрация полимеров, суспензия, тонкомолотый кварц, эффективная вязкость, модель Оствальда-Виля, разность логарифмов функций

ВВЕДЕНИЕ

Реометрия создает базу информации о течении неньютоновских жидкостей [1]. Результаты анализа и обобщения этой информации – составная часть реологии, которая решает задачи в различных областях науки, техники и медицины. Как инструмент анализа структуры неньютоновских жидкостей реометрия применяется в строительном материаловедении с 50-х годов (П. А. Ребиндер, Н. Б. Урьев, Н. Н. Круглицкий, Я. П. Иванов [2–3]). Более двадцати лет для оценки влияния рецептуры и технологии (РТ-факторов) на параметры реологических моделей используются экспериментально-статистичекие (ЭС) модели и методы компьютерного материаловедения [4–6].

Для композиций с разными минеральными и полимерными матрицами и разными наполнителями в зависимости от РТ-факторов по ЭС-моделям анализировалась эффективная вязкость η (Па·с) при постоянной скорости сдвиговых деформаций $\dot{\gamma}'$ ($с^{-1}$), как правило, при $\dot{\gamma}' = 1$, так как $\eta_1 = K$ – параметр одной из наиболее часто используемых простых реологических моделей, степенного закона. Это уравнение Оствальда-Виля (1), которое после логарифмирования (2) становится линейным по параметрам

$$\eta = K^{m\dot{\gamma}'},\ \ln\eta = \ln K + m\cdot\ln\dot{\gamma}'. \qquad (1–2)$$

Параллельно описывался ЭС-моделью и анализировался параметр $m < 0$ – темп разрушения структурированной неньютоновской жидкости при увеличении $\dot{\gamma}'$.

Функция (2) строится по полученным на ротационных вискозиметрах значениям эффективной вязкости при ступенчатом изменении скорости сдвига и хорошо описывает строительные смеси с максимальным размером зерен до 2,0–2,5 мм в диапазоне малых и средних $\dot{\gamma}' \leq 20$ $с^{-1}$ (характерных, в частности, для перемешивания и укладки растворов из сухих строительных смесей, ССС). Ошибка

© К. М. Москалева, Т. В. Ляшенко, В. А. Вознесенский, 2012

неадекватности в зоне $\gamma' = 1$ не превышает 5 %. Это позволяет рассматривать (1–2) как модели, допускающие те или иные инженерные расчеты и преобразования.

Разработана методика сравнительного анализа изменяющихся под влиянием РТ-факторов вязкостей с использованием разностей описанных ЭС-моделями логарифмических функций (2). Одна из функций – для смеси «Е», рассматриваемой как эталонная. Для других смесей «U» определяются отражаемые прямыми функции (3) разностей логарифмов

$$\exp([\ln K_U - m_U \ln\gamma'] - [\ln K_E - m_E \ln\gamma']) = \exp(\ln\eta_U - \ln\eta_E) = \eta_U/\eta_E. \quad (3)$$

Методика применена при многовариантном сравнительном анализе влияния компонентов на функции вязкости модельных смесей для штукатурных растворов из ССС на ранних стадиях твердения.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Эффективная вязкость в диапазоне скорости сдвига от 0,045 до 8,406 c^{-1} определялась [7] для 2 типов смесей. Это: 1) полимерные эмульсии (индекс Р), содержащие 3 полимерных компонента в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$, дозировки которых (факторы X, массовые части на 100 м.ч. раствора) варьировались на 3-х уровнях (табл. 1) в соответствии с 15-точечным планом эксперимента B_3, в диапазонах, охватывающих выпускаемые на Украине ССС для штукатурных работ; 2) суспензии на основе 15 эмульсий Р при введении тонкомолотых минеральных компонентов, в частности кварца (Q), в соотношении Р : Q = 1 : 1 по массе (около 100 : 38 по объему, или при концентрации минеральной дисперсной фазы 27,7 %). Минимальная концентрация полимеров составляет 4,17 % по массе в растворе $CaOH_2$; эта смесь рассматривается как эталонная «Е». Максимальная концентрация трех полимеров – 12,85 %.

Таблица 1 – Уровни варьирования содержания полимерных компонентов

Компоненты		X_{imin} $x_i = -1$	X_{i0} $x_i = 0$	X_{imax} $x_i = +1$	$X_{imax} - X_{imin}$	X_{imax} / X_{imin}
X_1	Редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5034 (индекс V) – сополимер этилена и винилацетата (фирма *Wacker Polymer Systems*), повышает прочность при изгибе и адгезию	3,5	8	12,5	9	3,6
X_2	Hostapur OSB (H) – многофункциональное ПАВ на основе высокомолекулярного сульфоната олефина, соль натрия (*ShinEtsu*)	0,05	0,15	0,25	0,2	5
X_3	Tylose MH60010 (T) – метилгидроксиэтилцеллюлоза, (водорастворимые, неионные эфиры целлюлозы), Повышает водоудерживающую способность смеси (*ShinEtsu*)	0,8	1,4	2	1,2	2,5

Вязкости каждой модельной смеси описаны функциями (2). Значения lnK и темпа |m| для 15 смесей каждого вида (эмульсии, суспензий с разными минеральными дисперсными фазами) позволили построить нелинейные трехфакторные ЭС-модели зависимостей параметров реологической модели от состава эмульсии (дисперсионной среды суспензий). Коэффициенты ряда моделей (при эффектах нормализованных факторов $|x_i| \le 1$) приведены в табл. 2. Модели описывают поля реологических параметров в 3-х координатах рецептуры. В табл. 3 показаны основные обобщающие показатели этих полей.

Таблица 2 – Коэффициенты ЭС-моделей

		b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}	Номер формулы
Полимерная эмульсия	ln K	3,64	0,29	0,13	0,86	0	–0,18	0	–0,13	0	0,18	0,18	4
	|m|	0,57	0,01	0,02	–0,05	–0,04	0	0,07	–0,01	0	0	0,03	5
Суспензия с кварцем	ln K	5,64	0,22	0,07	0,37	0	–0,15	0,25	0	0	0	0,17	6
	|m|	0,85	0,01	0,03	0,1	0	0,03	–0,09	0,02	0,01	0,03	0	7

Таблица 3 – Обобщающие показатели рецептурных полей реологических параметров

Параметр Y	lnK (K, Па·с)		|m|	
Модельная смесь	Полимерная эмульсия	Суспензия с кварцем	Полимерная эмульсия	Суспензия с кварцем
Ymin	2,05 (7,8)	4,91 (136)	0,49	0,64
при x_1	–1	–1	–1	1
x_2	–1	–1	–1	–0,34
x_3	–1	–1	0,1	–1
Ymax	4,97 (144)	6,58 (720)	0,71	0,99
при x_1	1	1	–0,4	1
x_2	1	0,8	1	1
x_3	1	1	–1	0,7
Абсолютный прирост Δ Y= Ymax – Ymin	2,92 (136)	1,67 (584)	0,22	0,35
Относительный прирост δ = Ymax / Ymin	(18,5)	(5,3)	1,4	1,5

Минимальные значения эффективной вязкости для исследуемых растворов соответствуют нижнему уровню концентрации полимеров (x_i = -1), а максимум – верхнему уровню ($x_1 = x_3 = 1$, $x_2 = 0{,}8 \approx 1$, при ничтожной потере точности в оценках η). В пределах поля η_1 эмульсии возрастает в 18 раз. Это связано, во-первых, с повышением концентрации полимерных порошков в 2,5–5,0 раз по массе и уменьшением удельного объема $Ca(OH)_2$; во-вторых – с увеличением доли физически связанной воды (при диспергировании, набухании и растворении порошков полимеров). В суспензиях с кварцем вязкость увеличивается по сравнению с эмульсиями в 5–17 раз. Верхняя граница относится к низким концентрациям полимеров, а нижняя – к высококонцентрированным эмульсиям, в которые вводится тонкомолотый кварц. Причины повышения вязкости суспензии (помимо названных для эмульсий) – существенное сокращение объема жидкой фазы, заменяемой кварцем, адсорбционные явления на поверхности кварца, усиление контактных взаимодействий.

Как видно в табл. 3, композиции с Q могут иметь темп разрушения структуры |m| больший, чем эмульсии, структурированные только полимерными компонентами.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА lnK И |m| ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРАТА КАЛЬЦИЯ

Полное поле вязкости при единичной скорости сдвига в координатах содержания трех полимерных порошков показано на рис. 1а (обобщающие показатели поля приведены в табл. 3). Вдоль

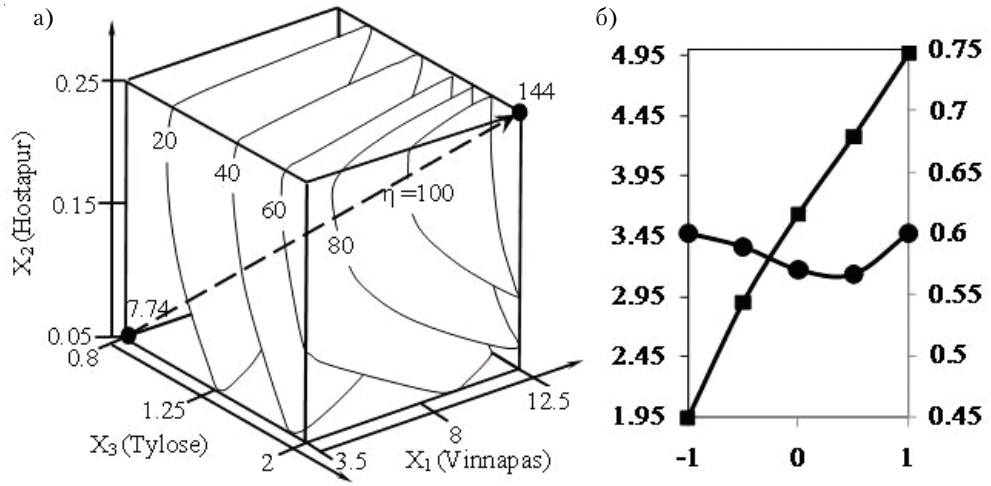


Рисунок 1 – Поле вязкости при $\gamma' = 1$ с$^{-1}$ в координатх контцентраций полимеров (а) и их обобщенное влияние (б) на lnK (■) и |m|(●).

направления усредненного градиента этого поля (штриховая линия по диагонали рецептурного куба) вязкость η_1 возрастает в 18 раз; увеличение практически пропорционально.

На рис. 1б показано интегральное влияние всех трех полимерных компонентов на η_1 и темп разрушения. Их индивидуальное влияние в зоне максимума и минимума lnK показывают однофакторные зависимости на рис. 2. Видно, что наибольшее влияние на вязкость при $\gamma' = 1$ оказывает введение водоудерживающей Tylose; при увеличении концентрации которой с 0,8 до 2,0 м.ч. вязкость в зоне минимума увеличивается в 6 раз, а в зоне максимума в 11 раз, свидетельствуя о достаточно «крепком» каркасе, создаваемом эфирами целлюлозы. Чувствительность lnK к количеству Vinnapas несколько ниже; этот параметр меняется всего в 2–3 раза и в зоне максимума, и в зоне минимума; рост вязкости происходит из-за прочных пленок образуемых при диспергировании. Hostapur незначительно увеличивает вязкость смеси, его пластифицирующий эффект в явном виде не обнаруживается.

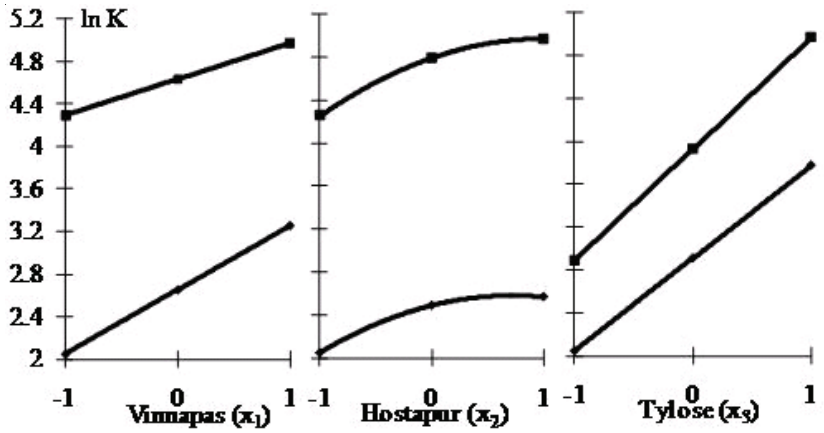


Рисунок 2 – Влияние полимерных компонентов на динамическую вязкость эмульсий при $\gamma' = 1$ в зонах минимума и максимума.

На рис. 3 виден экстремальный характер влияния содержания Vinnapas на |m|, наиболее интенсивно разрушается при сдвиговых деформациях смесь со средним содержанием V. При превышении этой концентрации Vinnapas начинает интенсивно стабилизировать смесь. Увеличение дозировки Hostapur способствует разрушению структуры, причем наиболее интенсивно в смесях с высокой вязкостью.

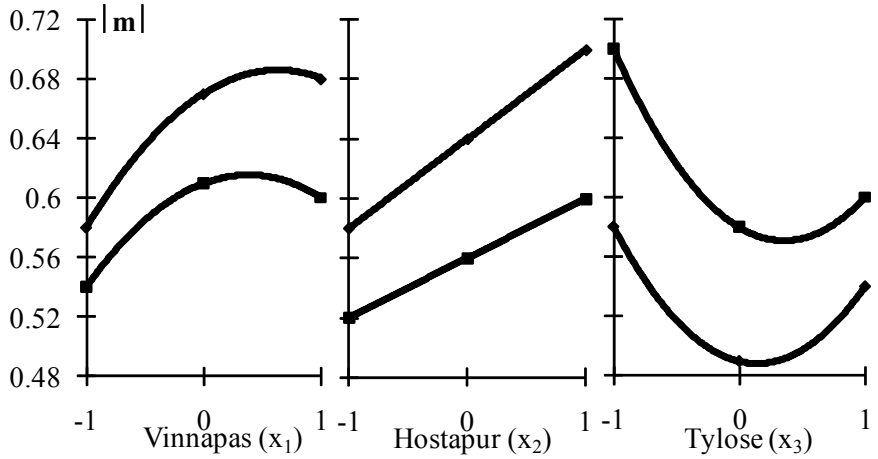


Рисунок 3 – Однофакторные зависимости от концентраций полимеров ва эмульсии темпа разрушения |m| в зонах минимума и максимума.

Принципиально важны результаты, полученные для метилцеллюлозы – увеличение её концентрации до X_3 = 1,25 м.ч. играет упрочняющую роль, и темп разрушения структуры смеси существенно снижается, а с повышением этой концентрации |m| остается постоянным или несколько возрастает.

Таким образом, можно считать достоверным заключение о том, что для полимерных эмульсий (в указанных в табл. 1 диапазонах дозировок) основным фактором, определяющим эффективную вязкость η_1 и темп разрушения |m|, является содержание Tylose.

Трансформация функций вязкости эмульсии при переходе концентраций полимерных компонентов с нижнего на верхний уровень. Расширенная информация о роли компонентов полимерной эмульсии получена при использовании специальной методики анализа логарифмических функций вязкости (2). В отличие от предыдущего анализа, она позволяет визуализировать характер функций вязкости как процессов, связанных со временем через градиент скорости деформации, при ограниченности соответствием определенному составу.

Используемые в анализе логарифмические функции получаются из приведенных в табл. 2 ЭС-моделей при подстановке x_i = const (i = 1, 2, 3). Рассматриваются пять граничных функций: для эмульсий с минимальной (4,17 %) и максимальной концентрацией (12,85 % по массе) трех компонентов (эталонной P{E} и P{VHT} соответственно) и с предельно высоким содержанием одного из компонентов (P{V}, P{H} и P{T}). Алгоритм расчета отражает табл. 4: в ней пять строк соответствуют пяти граничным функциям вязкости (2). У каждой из этих функций значение lnK (ln η при ln γ' = 0), которое совпадает с некоторой характерной точкой однофакторных зависимостей на рис. 2. Графики пяти логарифмических функции P{U} (при U – E, V, H, T и VHT) показаны на рис. 4а, 4б.

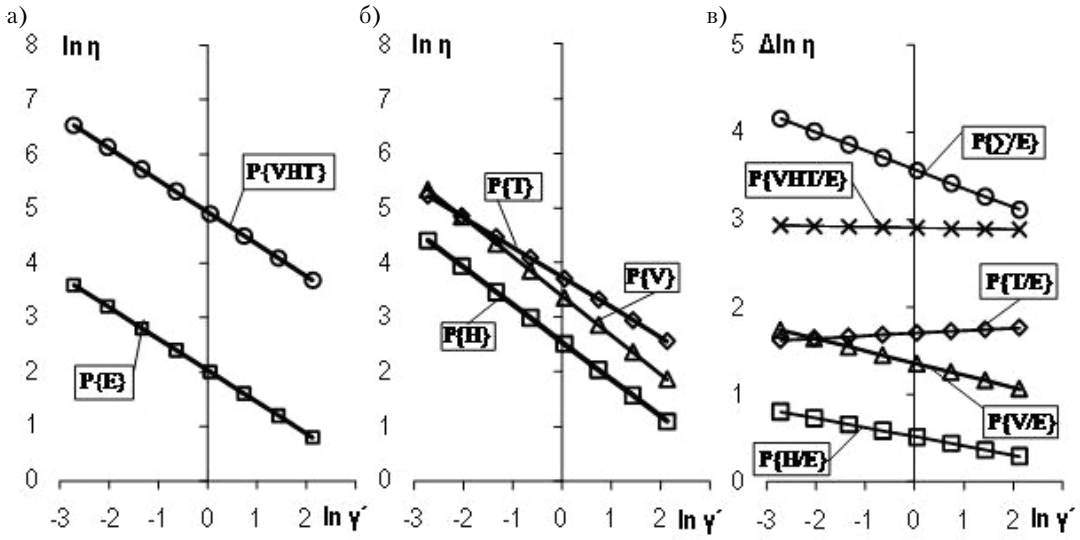


Рисунок 4 – Логарифмические фунекции вязкости эмульсий P (а, б) и приросты логарифма вязкости по отношению к эталонной эмульсии P{E} (в).

Нижняя прямая на рис. 4а – эталонная. Эффективная вязкость изменяется с повышением скорости сдвига от 46,0 до 2,4, падает почти в 20 раз. Верхняя прямая соответствует максимальным концентрациям компонентов. Вязкость уменьшается от 871,0 до 42,3 Па·с – падение в 20,6 раз.

Причины повышения η_1 смеси P{VHT} по сравнению с P{E} примерно в 18 раз отмечены в комментариях к табл. 3. Поскольку химических реакций в системе P не происходит, то можно предположить, что эталонная эмульсия имеет мозаичную структуру со слабыми межмолекулярными связями, которые при повышении концентрации полимеров усиливаются, но механизм разрушения при росте γ' остается неизменным, что связано с неоднородностью структуры. Графики вязкости эмульсий с увеличенной концентрацией одного из компонентов (рис. 4б) лежат между функциями на рис. 4а. Изменения lnη (γ') по отношению к эталонной модельной смеси отражают графики на рис. 4в. Соответствующие функции приведены в нижней половине табл. 4.

Наибольший прирост (3,6 раза) наблюдается при увеличении концентрации Tylose (при сохранении двух других компонентов на уровне эталона), причем этот эффект (16) не зависит от γ' (график параллелен графику P{E}, Δ|m| для P{T} мало отличается от нуля). Повышение вязкости связано с увеличением доли физически связанной воды при сохранении мозаичности структуры и ее разрушения при сдвиговых деформациях. Vinnapas, при малых γ', способствует увеличению вязкости подобно Tylose, с ростом γ' структура разрушается быстрее, чем у эталонной смеси. Hostapur дает меньший

Таблица 4 – Модели вязкости эмульсий с граничными концентрациями компонентов и приростов вязкости относительно низкоконцентрированной эталонной эмульсии

Условия	Модель	Номер формулы
Вязкости эмульсий с различным содержанием полимеров		
Минимальная концентрация полимеров $x_1 = x_2 = x_3 = -1$	$2{,}03 - 0{,}58 \ln \gamma'$	(8)
Максимальная концентрация полимеров $x_1 = x_2 = x_3 = 1$	$4{,}94 - 0{,}59 \ln \gamma'$	(9)
Максимальное содержание Vinnapas $x_1 = 1$ $x_2 = x_3 = -1$	$3{,}39 - 0{,}72 \ln \gamma'$	(10)
Максимальное содержание Hostapur $x_1 = -1$ $x_2 = 1$ $x_3 = -1$	$2{,}55 - 0{,}68 \ln \gamma'$	(11)
Максимальное содержание Tylose $x_1 = -1$ $x_2 = -1$ $x_3 = 1$	$3{,}73 - 0{,}55 \ln \gamma'$	(12)
Относительные приросты вязкости эмульсий		
(9) – (8)	$2{,}91 - 0{,}01 \ln \gamma'$	(13)
(10) – (8)	$1{,}36 - 0{,}14 \ln \gamma'$	(14)
(11) – (8)	$0{,}52 - 0{,}11 \ln \gamma'$	(15)
(12) – (8)	$1{,}70 - 0{,}03 \ln \gamma'$	(16)
(14) + (15) + (16)	$3{,}58 - 0{,}21 \ln \gamma'$	(17)

прирост η_1 (равный exp(0,52) = 1,7 раза) относительно эталона, снижающийся с ростом γ'. При одновременном введении повышенной концентрации компонентов прирост (13) для P{VHT} и соответствующая эффективная вязкость оказываютсятся ниже, чем в случае гипотетического прироста P{Σ/E} от сложения индивидуальных эффектов (17); гипотеза аддитивности не подтверждается.

ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ С КВАРЦЕМ

Вторая группа модельных смесей (Q) – суспензии, полученные из эмульсий P при добавлении в них зерен кварца в соотношении 1:1 (концентрация 27,7 % по массе). Коэффициенты ЭС-моделей lnK и |m| для смесей Q и обобщающие показатели полей этих параметров в координатах состава суспензий приведены в табл. 2 и 3.

Эффективная вязкость суспензий Q, как отмечалось в комментариях к табл. 3, существенно выше вязкости эмульсий P. При этом наблюдается ряд новых особенностей. Вдоль диагональной прямой от минимума концентрации трех полимерных компонентов к максимуму lnK возрастает в начале линейно, а при высокой концентрации полимеров более интенсивно (рис. 5а). Повышение концентрации вдоль этой диагонали вызывает увеличение темпа разрушения суспензии |m| более чем в полтора раза. Это свидетельствует о том, что введение тонкомолотого кварца сопровождается адсорбцией компонентов жидкой фазы, ведет к ослаблению связей в межзерновом пространстве. Графики на рис. 5б и 5в показывают, что метилцеллюлоза – основной полимерный компонент, определяющий поведение суспензий. При увеличении её концентрации lnK в зонах минимума и максимума вначале интенсивно возрастает (рис. 5б), а потом стабилизируется, несмотря на рост концентрации. Принципиально отлично от эмульсии ведет себя в этих условиях индекс |m|. Если в эмульсии Tylose снижает темп разрушения (рис. 3), то в суспензии повышение её содержания ведет к снижению сопротивления структуры сдвигу (рис. 5в).

На рис. 6а нижняя прямая – эталонная для модельных смесей Q. Эффективная вязкость уменьшается с повышением скорости сдвига с 1 961 до 49 Па·с. Верхняя прямая соответствует максимальным концентрациям полимеров. Вязкость уменьшается от 15 730 до 122 Па·с – падение в 129 раз. Переход от нижних концентраций к верхним при малых скоростях сдвига приводит к росту вязкости в 7,1 раза, но по мере повышения γ' эта величина уменьшается и при максимальной γ' лишь несколько превышает 2 раза. Это свидетельствует о том, что действие сдвигающих напряжений перераспределяется с кварцевого каркаса на полимеры и физически связанную воду в межзерновом пространстве. Темп разрушения |m| суспензий на треть выше, чем у исходных эмульсий, и достигает 0,94 при максимальной концентрации полимеров. Функции прироста вязкости суспензий Q при увеличении до максимума концентрации лишь одного из трех высокомолекулярных соединений показаны в табл. 5, а описанные ими прямые на рис. 6б (обозначены Q{U/E}).

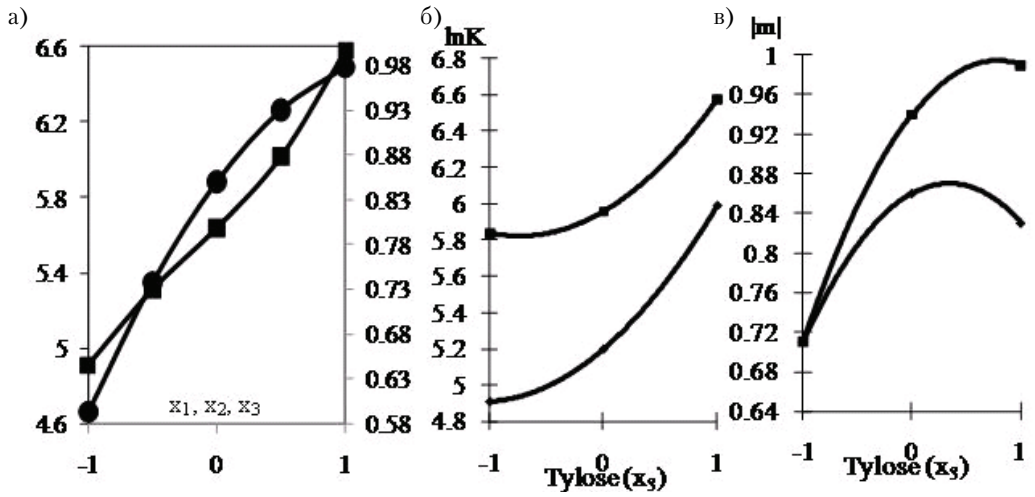


Рисунок 5 – Обобщенное влияние концентраций полимеров на lnK (■) и |m|(●) суспензий (а) и зависимости этих парамтеров (б, в) от концентрации метилцеллюлозы в зонах максимума и минимума.

Таблица 5 – Модели вязкости суспензий с кварцем и разными концентрациями полимеров и роста вязкости относительно суспензии с минимумом полимеров

Условия	Модель	Номер формулы
Вязкости суспензий		
$x_1 = x_2 = x_3 = -1$	$5{,}35 - 0{,}72 \ln \gamma'$	(18)
$x_1 = x_2 = x_3 = 1$	$6{,}71 - 0{,}94 \ln \gamma'$	(19)
$x_1 = 1$ $x_2 = -1$ $x_3 = -1$	$5{,}00 - 0{,}65 \ln \gamma'$	(20)
$x_1 = -1$ $x_2 = 1$ $x_3 = -1$	$5{,}46 - 0{,}67 \ln \gamma'$	(21)
$x_1 = -1$ $x_2 = -1$ $x_3 = 1$	$6{,}01 - 0{,}86 \ln \gamma'$	(22)
Рост вязкости суспензий		
(19) – (18)	$1{,}36 - 0{,}22 \ln \gamma'$	(23)
(20) – (18)	$-0{,}35 - 0{,}07 \ln \gamma'$	(24)
(21) – (18)	$0{,}11 - 0{,}05 \ln \gamma'$	(25)
(22) – (18)	$0{,}66 + 0{,}14 \ln \gamma'$	(26)
(24) + (25) + (26)	$0{,}42 - 0{,}02 \ln \gamma'$	(27)

Приросты $\ln\eta_1$ в (24–26) образуют ранжированный ряд Q{T/E} = 0,66 > Q{H/E} = 0,11 > Q{V/E} = –0,35, охватывающий диапазон, близкий к диапазону приростов для эмульсий. Верхняя граница, как и у эмульсии, занята Tylose, а два других компонента поменяли ранг. Главная особенность суспензий с кварцем состоит в том, что смесь с тремя полимерами имеет вязкость внутри рангового диапазона (между 1-м и 2-м рангами). Сильная адсорбция полимеров на кварц приводит к перераспределению компонентов. Численно неаддитивность выражается в том, что расчетной сумме Q{Σ/E} = Q{T/E} + + Q{H/E} + Q{V/E} (27) соответствует относительный прирост эффективной вязкости в 3 раза меньший, чем эмпирической функции прироста (23) (табл. 5). Таким образом, в эксперименте наблюдается явление синергизма – три полимерных компонента вместе в присутствии минеральной твердой фазы показывают повышенный, по сравнению с расчетной прямой, прирост вязкости (рис. 6б). Это, по всей видимости, происходит из-за того, что на кварце адсорбируется большая часть полимеров вместе с физически связанной водой.

Дополнительную информацию о роли концентрации полимерных компонентов дает анализ разности логарифмических функций вязкости суспензий Q и соответствующих эмульсий P. Эти разности (табл. 6) показывают, во сколько раз растет эффективная вязкость смеси при переходе от эмульсии к суспензии и влияние скорости сдвига на этот рост (рис. 6в). Наибольший прирост (28) наблюдается у эталонного состава, вязкость которого при $\gamma' = 1$ в 28 раз больше, чем у эмульсии, причем устойчивость этого превышения достаточно высока – изменение |m| в Q/P{E} равно 0,14. Для

Таблица 6 – Рост вязкости за счет введения кварца

Условия	Модель	Номер формулы
(18) – (8)	$3{,}32 - 0{,}14 \ln \gamma'$	(28)
(19) – (9)	$1{,}77 - 0{,}35 \ln \gamma'$	(29)
(20) – (10)	$1{,}16 + 0{,}07 \ln \gamma'$	(30)
(21) – (11)	$2{,}99 + 0{,}02 \ln \gamma'$	(31)
(22) – (12)	$2{,}28 - 0{,}31 \ln \gamma'$	(32)

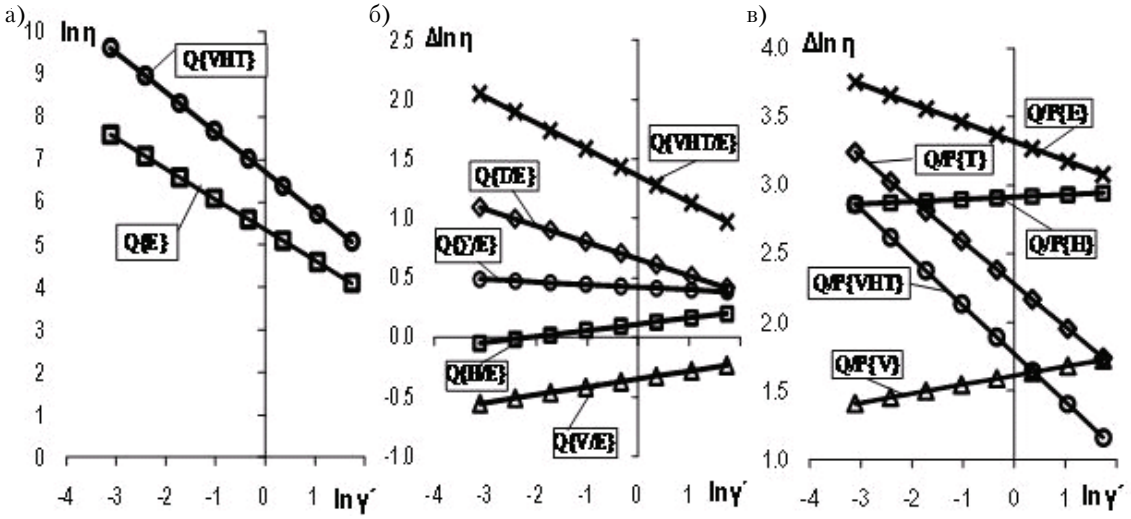


Рисунок 6 – Логарифмические функции вязкостыи суспензий Q с минимальным {E} и максимальным {VHT} содержанием трех полимерных компонентов (а); приросты логарифма вязкости и суспензий относительно эталонной суспензии Q{E} (б) и соответствующиъ эмульсий P (в).

этой композиции с самой низкой концентрацией полимерных компонентов основную структурообразующую роль играют зерна кварца, адсорбирующие полимеры вместе с физически связанной водой. Если же эмульсия содержала максимальное количество полимеров, то η_1 такой суспензии возрастает лишь в 6 раз, но изменение |m| в 2,5 раза больше (29). Смесь с высоким содержанием полимеров обеспечивает достаточно прочную структуру и оказывается менее чувствительной к структурообразующей роли минерального порошка; структура такой смеси в значительной степени уже сформирована полимерами в концентрации 12,85 % (по массе).

Смесь, в которой много Vinnapas, оказалась самой нечувствительной к переходу от эмульсии к суспензии; ее вязкость η_1 возросла примерно втрое, причем при увеличении скорости сдвига эта оценка не имеет тенденции к снижению. Причиной такого поведения суспензии может служить повышенная сопротивляемость межзеренных полимерных слоев, соизмеримая с силой межконтактных взаимодействий зерен кварца.

Противоположно ведет себя смесь с содержанием на верхнем уровне только Hostapur; ее функция наиболее близка к поведению смеси с минимальным количеством полимеров (рост η_1 около 20). Но влияние γ' практически отсутствует в результате сохранения уровня сил межчастичных взаимодействий.

Смесь с содержанием на верхнем уровне только метилцеллюлозы имеет функцию роста вязкости близкую к таковой для смеси с 3 полимерами на верхнем уровне. Если при малых γ' рост составляет 26 раз, то при высоких лишь 5 раз. Это показывает, с одной стороны, что метилцеллюлоза с физически связанной водой заполняет межзерновое пространство, но эти слои не обеспечивают восприятие возрастающих сдвиговых напряжений, которые перераспределяются на кварцевый каркас. С другой стороны – именно метилцеллюлоза является основным полимерным компонентом, определяющим реологические свойства жидкой фазы свежеприготовленных растворов из сухих строительных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованиях многокомпонентных полимерминеральных смесей, при смешивании которых с водой, транспортировке, укладке и формовании начинается интенсивное твердение минеральных вяжущих, полезную информацию могут дать модельные системы жидкой фазы – эмульсии и суспензии. При их исследовании целесообразно применять методы реометрии, результаты которой обобщаются и анализируются с использованием элементов компьютерного материаловедения. Для систем, эффективная вязкость которых с достаточной инженерной точностью описывается степенными функциями Оствальда-Виля, полезен анализ разностей логарифмов функций при изменении состава эмульсий и суспензий. В частности, получены неоднозначные количественные оценки влияния метилцеллюлозы, увеличение концентрации которой в эмульсии сдерживает разрушение структуры при сдвиговых деформациях, но увеличивает темп разрушения структуры суспензии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / Г. Шрамм. – М. : КолосС, 2003. – 311 с.
2. Урьев, Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов [Текст] / Н. Б. Урьев, Я. П. Иванов. – София : БАН, 1991. – 210 с.
3. Круглицкий, Н. Н. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций [Текст] / Н. Н. Круглицкий, Г. П. Бойко. – К. : Наукова думка, 1981. – 239 с.
4. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, Я. П. Иванов, Н. И. Николов. – К. : Будівельник, 1989. – 240 с.
5. Experimental-statistical modeling the effect of multi-fractional filler on rheological indices of compositions [Текст] / T. Lyashenko, I. Barabash, E. Shinkevich et al. // Progress and Trends in Rheology : Proc. 5th European Rheology Conf., Portorož, Slovenia / Edited by I. Emri, Edited by R. Cvelbar (both of University of Ljubljana, Slovenia). – Darmstadt : Steinkopff – Springer, 1998. – P. 104–105.
6. Lyashenko, T. Modelling the influence of mix proportions on correlation between destruction pace and thixotropy of suspensions [Текст] / T. Lyashenko, V. Voznesensky, Y. Ivanov // 3d International Meeting of the Hellenic Society of Rheology : Book of abstracts, June 10–14, 2001, Patras, Greece / Hellenic Society of Rheology. – Patras : [s. l.], 2001. – С. 76.
7. Москалёва, К. М. Моделирование некоторых реологических показателей жидкой фазы органоминеральных строительных смесей [Текст] / К. М. Москалёва // Строительство-2010: Материалы межд. науч.-практ. конф. / Рост. гос. строит. ун-т. – Ростов-на-Дону : РГСУ, 2010. – С. 122–123.

Получено 03.12.2011

Х. М. МОСКАЛЬОВА, Т. В. ЛЯШЕНКО, В. А. ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ

ОЦІНКА СТРУКТУРОУТВОРЮВАЛЬНОЇ РОЛІ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІМЕРМІНЕРАЛЬНИХ СУМІШЕЙ ЯК НЕНЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН ЗА РІЗНИЦЯМИ ЛОГАРИФМІЧНИХ ФУНКЦІЙ В'ЯЗКОСТІ

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Аналізуються функції в'язкості модельних сумішей – емульсій трьох полімерів і суспензій на їх основі з тонкомеленим кварцом. Ефективна в'язкість сумішей з достатньою точністю описується степеневим реологічним рівнянням Оствальда-Віля. Параметри рівнянь визначені за даними реологічних вимірювань для кожної суміші згідно з планом експерименту, в якому варійовані концентрації полімерів (редиспергованого порошку, багатофункціональної добавки, метилцелюлози) відповідали умовам приготування сухих будівельних сумішей для штукатурних розчинів. Побудовано експериментально-статистичні моделі залежності реологічних параметрів від концентрацій полімерних компонентів. Для аналізу реологічної поведінки модельних сумішей використовуються різниці логарифмів функцій в'язкості при зміні складу емульсій та суспензій. Отримано, зокрема, неоднозначні кількісні оцінки впливу метилцелюлози, збільшення концентрації якої в емульсії стримує руйнування структури при зсувних деформаціях, але збільшує темп руйнування структури суспензії.

модельна суміш, емульсія, концентрація полімерів, суспензія, тонкомелений кварц, ефективна в'язкість, модель Оствальда-Віля, різниця логарифмів функцій

CHRISTINA MOSKALYOVA, TATIANA LYASHENKO, VITALY VOZNESENSKY

EVALUATION OF STRUCTURE-FORMATIVE ROLE OF THE COMPONENTS OF POLYMER-MINERAL MIXES AS NON-NEWTONIAN LIQUIDS BY THE DIFFERENCES OF LOGARITHMIC VISCOSITY FUNCTIONS

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Viscosity functions of model mixes – the emulsions of three polymers and suspensions on their basis with fine-grained quartz are analysed. Effective viscosity of the mixes with sufficient exactness is described by power rheological equation of Ostwald-de Waele. Parameters of the equations have been determined according to the data of rheological measurements for each mix according to the design of experiment, in which varied concentrations of polymers (re-dispersible powder, multi-functional admixture, methylcellulose) willanswer the conditions of preparing dry building mixes for plaster mortars. Experimental-statistical models of dependences of rheological parameters on concentrations of polymer components have been built. To analyse the rheological behaviour of the model mixes the differences of logarithms of viscosity functions in the process of variations of proportions of emulsions and suspensions are used. In particular, the ambiguous quantitative estimates of the effects of methylcellulose have been obtained, increase of emulsion concentration keeps the destruction of the structure in the process of shear stress but increases the time of distruction of suspension structure.

model mix, emulsion, concentration of polymer, suspension, fine-grained quartz, effective viscosity, Ostwald-de Waele model, difference of function logarithms

Москальова Христина Михайлівна – магістр, асистент кафедри процесів та апаратів в технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: сухі будівельні суміші, комп'ютерне матеріалознавство.

Ляшенко Тетяна Василівна – доктор технічних наук, професор кафедри прикладної та обчислювальної математики і САПР Одеської державної академії будівництва та архітектури, член-кореспондент МІА, член Наукової ради з комп'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: математичне моделювання і комп'ютерні технології в дослідженнях будівельних матеріалів.

Вознесенський Віталій Анатолійович – доктор технічних наук, професор кафедри процесів та апаратів 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 ком-п'ютерного матеріалознавства МІА. Наукові інтереси: експериментально-статистичне моделювання і комп'ютерне будівельне матеріалознавство.

Москалёва Кристина Михайловна – магистр, ассистент кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: сухие строительные смеси, компьютерное материаловедение.

Ляшенко Татьяна Васильевна – доктор технических наук, профессор кафедры прикладной и вычислительной математики и САПР Одесской государственной академии строительства и архитектуры, член-корреспондент МИА и член Научного совета по компьютерному материаловедению МИА. Научные интересы: математическое моделирование и компьютерные технологии в исследованиях строительных материалов.

Вознесенский Виталий Анатольевич – доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры, 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.

Christina Moskalyova – MSc., assistant; Department of Chemical Engineering in Building Materials Technology, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: dry building mixes, computational materials science.

Tatiana Lyashenko – DSc (Eng), Professor; Department of Applied and Computational Mathematics and Computer-aided Design Systems, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Correspondent Member of International Academy of Engineering and member of the Council on Computational Materials Science. Scientific interests: mathematical modelling and computer technologies in researches of building materials.

Vitaly Voznesensky – DSc (Eng), Professor; Department Chemical Engineering in Building Materials Technology, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Honored Science and Engineering Worker of Ukraine, Full Member of International Academy of Engineering and Chair of Scientific Council on Computational Materials Science. Scientific interests: experimental-statistical modelling and computational materials science.

УДК 691.32

В. В. ЩЕРБА, А. А. ШИШКИН
Криворожский национальный университет

СТЕКЛОЦЕМЕНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЖЕЛЕЗОМ

Рассмотрены вопросы получения композиционных материалов на основе боя стекла, приведены результаты теоретических исследований процессов, происходящих на поверхности щелочно-силикатных стекол, определены возможности активации поверхности стекла различными веществами, в частности, используя теорию флотации железных руд, установлена эффективность активизации поверхности стекла ионами железа. Показано, что прочность получаемого композиционного материала зависит от размеров частиц стекла. Установлено, что с уменьшением размера частиц стекла менее 0,05 мм увеличивается прочность при сжатии получаемого композиционного материала, а наименьшую прочность имеет материал, полученный с применением стекла с размерами частиц 0,3–0,5 мм. Прочность получаемого композиционного материала зависит от размеров частиц стекла. Обработка поверхности стекла ионами железа позволяет еще более повысить прочность получаемого материала без опасности его дальнейшего разрушения во времени. Полученный материал обладает способностью твердеть и набирать прочность во времени.

композиционный материал, прочность, стекло, железо, поверхность, частицы

Стеклобой, как один из основных компонентов твердых бытовых отходов (ТБО), при захоронении негативно воздействует на окружающую среду в связи с выщелачиванием из него ряда веществ. Кроме того, стеклобой оказывает высокое травматологическое воздействие на живые организмы в отличие от других компонентов ТБО, практически не разлагается в естественных условиях.

Общее количество неиспользуемого стеклобоя, только обычного натрий-кальций силикатного стекла, составляет от 10 до 75 % от всего ежегодно производимого стекла. Образующийся во время производства брак или бой стекла в большинстве случаев используется этими же заводами повторно. Такое стекло имеет стабильный (в рамках данной технологии) химический состав и находит применение в процессе плавки шихты. Несортированный же бой различных видов стекол (оконного, тарного, оптического и пр.) имеет довольно широкий диапазон химического состава. Плюс возможны посторонние примеси, попадание которых в сырьевую смесь не допустимо, если желательно получить стекло с определенным составом или качеством. Поэтому несортированный стеклобой, в огромных количествах образующийся в отвалах и на свалках, до сих пор не находит должного применения.

С точки зрения химического и физического строения стеклобой можно рассматривать как минеральный ресурс – аморфный силикатный материал антропогенного происхождения. Получение композиционных строительных материалов – пеностекла, легких бетонов из несортированного стеклобоя позволит решить следующие задачи: экономия природных ресурсов, снижение объемов накопления стеклобоя.

Стекло как материал обладает высокой прочностью и устойчивостью к воздействию различных сред. Однако его использование как заполнителя в бетонах крайне ограничено вследствие возможного взаимодействия между поверхностью стекла и портландцементом.

В различных работах были рассмотрены различные варианты подавления щелочно-силикатного взаимодействия при использовании в качестве наполнителей бетона стеклобоя [1–4].

Зависимости прочности на сжатие от времени выдержки бетонов позволили выявить аномально высокое значение прочности при использовании наполнителей минимальной исследованной фракции. Причем прочность получаемых бетонов значительно превосходит прочность бетонов без

© В. В. Щерба, А. А. Шишкин, 2012

стеклянного наполнителя. Полученные зависимости прочности бетонов от размеров зерен наполнителя представлены на рис. 1.

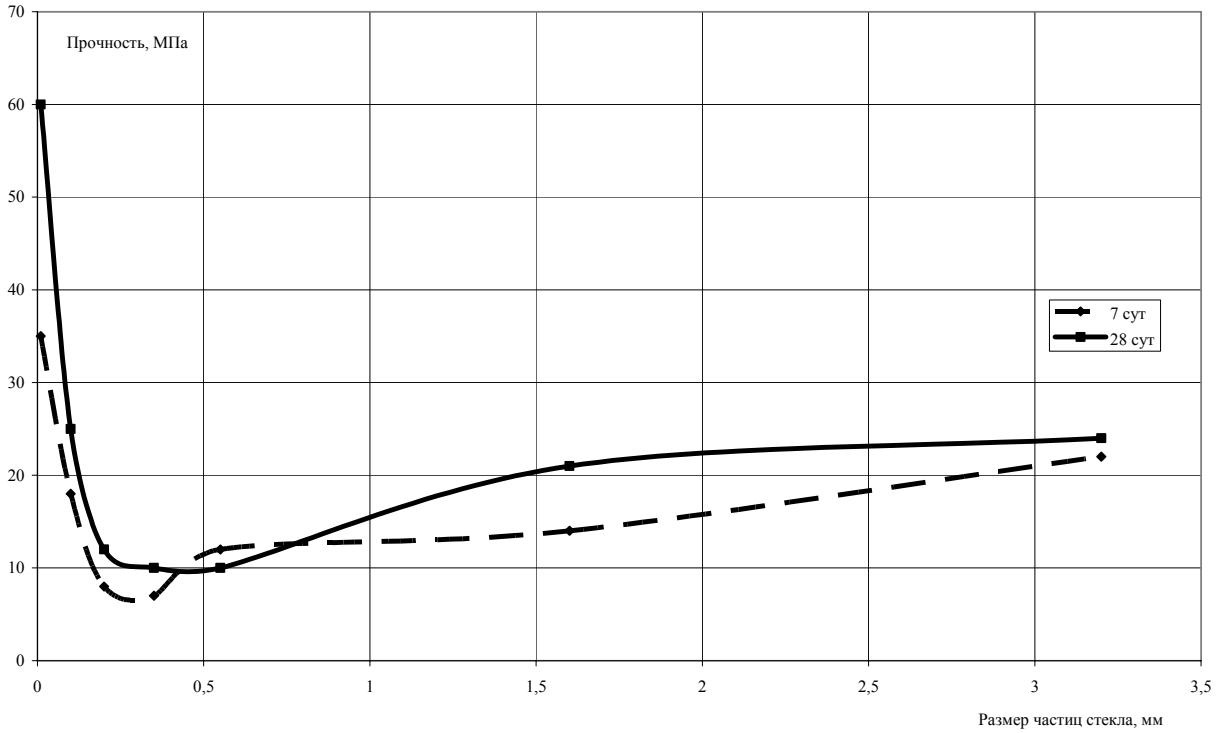


Рисунок 1 – Зависимость прочности композиций от размера стеклянного заполнителя в различный период времени при наличии и отсутствии дополнительной щелочи.

Особенно интересным является то обстоятельство, что при размере частиц наполнителя менее 0,05 мм (менее 50 мкм) происходит аномальный рост прочности, значительно превышающий прочность композиций на стандартном наполнителе из кварцевого песка. Такое увеличение прочности может быть объяснено способностью дисперсного стекла вступать в процессы образования новых фаз при образовании цементного камня за счет высокой удельной поверхности порошков стекла.

Для направленного изменения свойств стекла, с целью придания ему вяжущих свойств, рассмотрим свойства поверхности силикатного стекла.

Из практики флотации [5, 6] хорошо известна способность кварца активироваться ионами железа даже в процессе измельчения руды в металлической мельнице. Многочисленными исследованиями установлено, что активирующее действие ионов железа проявляется даже при ничтожной концентрации ионов Fe^{+++}, отвечающей произведению растворимости $Fe(OH)_3$. Кроме этого незначительное количество ионов железа в растворе сильно активирует кварц, в отличие от ионов кальция, ионы железа практически не отмываются водой с поверхности кварца. Следовательно, стекло в дисперсном состоянии легко подвергается активации ионным обменом с образованием на поверхности химически активной фазы.

Сущность взаимодействия поверхности стекла с водой заключается в выщелачивании ионов Na^+ с поверхности с заменой их на H^+ либо Fe^{+++}. Таким образом, силикатное стекло при взаимодействии с водой способно подвергаться гидролизу с выделением в водную фазу ионов натрия. При этом на поверхности образуется пленка либо гидратированного оксида кремния, либо силикатного железа. Учитывая химическую активность указанных соединений, следует предположить образование новых веществ на поверхности при наличии в растворе необходимых соединений. В случае использования стекла с высокой дисперсностью поверхность материала становится высокой и, значит, возможность направленного использования такого взаимодействия многократно возрастает.

Экспериментами было выявлено, что аналогично ведут себя композиции дисперсного стекла с водным раствором силикатов натрия (жидким стеклом). Объяснить этот факт можно высокой щелочностью паст дисперсного стекла (pH до 10). Однако, как и предполагалось, высокие вяжущие свойства проявило железо-модифицированное стекло (F-стекло). Результаты изменения прочности образцов при затворении F-стекла раствором жидкого стекла представлены на рис. 2.

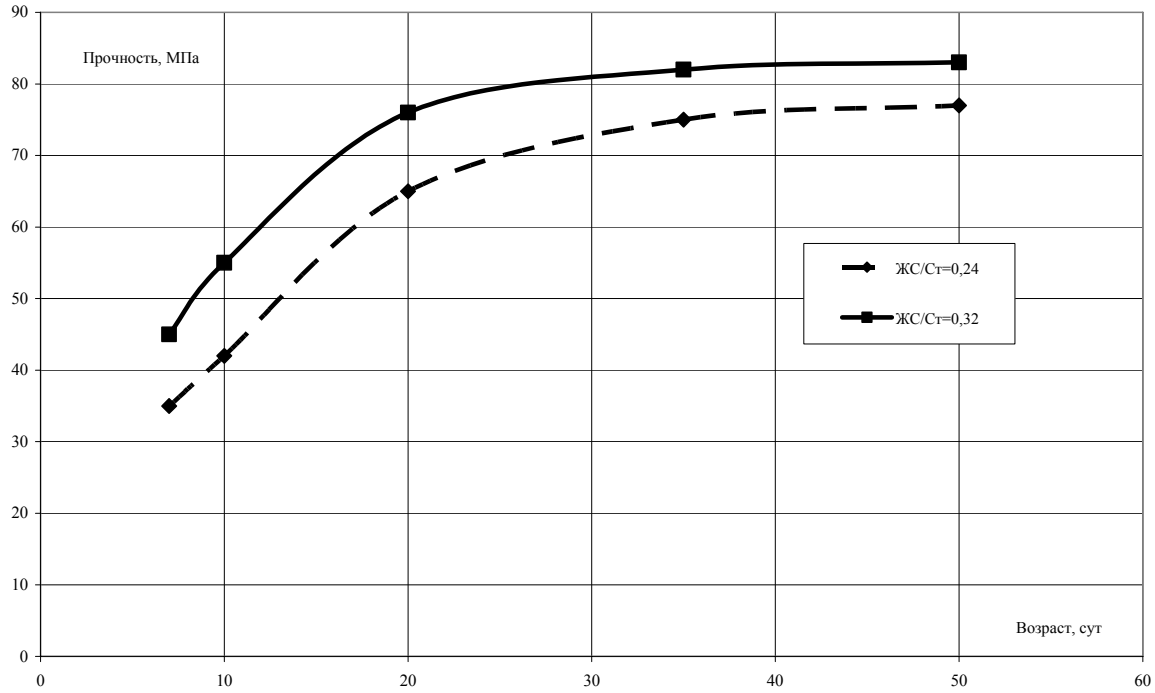


Рисунок 2 – Изменение прочности при сжатии во времени для различного соотношения «жидкое стекло/F-стекло» (ЖС/Ст).

Очевидно, что F-стекло может служить основой для создания вяжущих композиций с высокими структурно-механическими свойствами. Это свойство может быть использовано для создания качественного полупродукта в технологии пеностекла.

Таким образом, использование натрий-кальциевого силикатного стекла в качестве сырья для производства вяжущих веществ выглядит вполне закономерным – многие аморфные силикаты используются в виде компонентов или сырья при производстве вяжущих. Кроме того, использование в качестве сырья стеклобоя представляет интерес с экономической точки зрения для снижения себестоимости продукта и с экологической стороны – для снижения антропогенного воздействия массы отходов на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кетов, А. А. Опыт производства пеностеклянных материалов из стеклобоя [Текст] / А. А. Кетов, И. С. Пузанов, Д. В. Саулин // Строительные материалы. – 2007. – № 3. – С. 70–72.
2. Пузанов, С. И. Комплексная переработка стеклобоя в производстве строительных материалов [Текст] / С. И. Пузанов, А. А. Кетов // Экология и промышленность России. – 2009. – № 12. – С. 4–7.
3. Кетов, А. А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных строительных материалов нового поколения [Текст] / А. А. Кетов, И. С. Пузанов // Строительство: новые технологии – новое оборудование. – 2010. – № 1. – С. 15–19.
4. Puzanov, S. I. Utilization of Glass Cullet for the Production of Binding Materials [Текст] / A. I. Puzanov, S. I. Puzanov, A. A. Ketov // Role for Concrete in Global Development : Proceeding of the International Conference, Scotland, UK on July 2008 / University of Dundee ; by R. K. Dhir, P. C. Hewlett, Laszlo J. Csetenyi. – Dundee : Taylor & Francis Group, 2008. – P. 317–324.
5. Вопросы теории и технологии флотации [Текст] : Сб. научн. трудов института Механобр / Под ред. О. С. Богданова. – Л. : Отраслевое бюро технической информации института Механобр, 1959. – Вып. 124. – 392 с.
6. Глембицкий, В. А. Флотация железных руд [Текст] / В. А. Глембицкий, Г. А. Бехтля. – М. : Недра, 1964. – 238 с.

Получено 25.11.2011

В. В. ЩЕРБА, О. О. ШИШКІН

СКЛОЦЕМЕНТ, МОДИФІКОВАНИЙ ЗАЛІЗОМ

Криворізький національний університет

Розглянуто питання отримання композиційних матеріалів на основі бою скла, наведено результати теоретичних досліджень процесів, що відбуваються на поверхні лужно-силікатних стекол, визначено можливості активації поверхні скла різними речовинами, зокрема, використовуючи теорію флотації залізних руд, встановлено ефективність активізації поверхні скла іонами заліза. Показано, що міцність отриманого композиційного матеріалу залежить від розмірів частинок скла. Встановлено, що із зменшенням розміру частинок скла менше 0,05 мм збільшується міцність при стискуванні отриманого композиційного матеріалу, а найменшу міцність має матеріал, отриманий із застосуванням скла з розмірами частинок 0,3–0,5 мм. Міцність отриманого композиційного матеріалу залежить від розмірів частинок скла. Оброблення поверхні скла іонами заліза дозволяє ще більш підвищити міцність отримуваного матеріалу без небезпеки його подальшого руйнування в часі. Отриманий матеріал має здатність тверднути і набирати міцність в часі.

композиційний матеріал, міцність, скло, залізо, поверхня, частинки

VLADIMIR SCHERBA, ALEXANDER SHISHKIN

STEKLOCEMENT, MODIFIED OF IRON

Krivoy Rog National University

The questions of receipt of composition materials have been considered on the basis of fight of glass, the results of theoretical researches of processes, on-the-surface of alkali and silicate glasses are resulted, possibilities of activating of surface of glass have been determined by different matters, in particular, using the theory of flotation of iron-stones, efficiency of activation of surface of glass hase been found by the ions of iron. It has been given that durability of the obtained composition material depends on the sizes of particles of glass. It has been found that with diminishing of size of particles of glass less than 0,05 mm durability in the process of compression of obtained composition material enlarge, the material, obtained with the use of glass with the sizes of particles 0,3–0,5 mm has the least durability. Durability of the composition material depends on the sizes of particles of glass. Treatment of surface of glass allows to raise durability of the material without the risk of its further destruction in time. The obtained material possesses ability to harden and gain durability in time.

composition material, durability, glass, iron, surface, particles

Щерба Володимир Вікторович – аспірант кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і вироби.

Шишкин Олександр Олексійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Академік Академії гірничих наук України. Наукові інтереси: фізико-механічні властивості будівельних матеріалів і виробів.

Щерба Владимир Викторович – аспирант кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Шишкин Александр Алексеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Академик Академии горных наук Украины. Научные интересы: физико-механические свойства строительных материалов и изделий.

Vladimir Scherba – is a graduate student; Department of Technology of Building Products, Materials and Constructions, Krivoy Rog National University. Scientific interests: build materials and wares.

Alexander Shishkin – DSc (Eng), professor; Head of the Department of Technology of Building Products, Materials and Constructions, Krivoy Rog National University. Academician of Academy of mining sciences of Ukraine. Scientific interests: properties of building materials and products.

УДК 691.115-41

В. И. КОНДРАЩЕНКО [a], Е. В. ТАРАРУШКИН [a], Е. С. ГОРШИНА [b], А. Г. КЕСАРИЙСКИЙ [c]
[a] Московский государственный университет путей сообщения, Россия, [b] Московский государственный университет инженерной экологии, Россия, [c] ООО «Лаборатория комплексных технологий», Украина

БИОПЛАСТИКИ – ДРЕВЕСНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ

Представлена перспективная технология получения экологически чистых древесных прессованных материалов нового поколения – биопластиков, получаемых биотрансформацией древесного сырья. Модификация природных полимеров древесины, осуществляемая под действием ферментов грибов, придает материалу требуемые формовочные и клеящие свойства, позволяющие исключить при их применении синтетических смол или полимеров. Изучены свойства биопластика и, с использованием лазерной интерферометрии, особенности его поведения под нагрузкой.

ферменты дереворазрушающих грибов, режимы ферментативной активации, лазерная интерферометрия, свойства биопластика

Поиск путей получения экологически чистых композиционных материалов из измельченной древесины без использования синтетических связующих давно привлекает исследователей во многих странах мира. В результате многочисленных экспериментов было замечено, что под влиянием давления и температуры измельченное растительное сырье приобретает способность образовывать монолитный материал. Исходя из этого, были получены два типа материалов – пьезотермопластик и лигноуглеводный древесный пластик. Пьезотермопластик получают прессованием древесных частиц без добавления синтетического связующего при высоких давлении 20–30 МПа и температуре прессования 190 °С [1]. Суть процессов, приводящих к образованию этого материала, заключается в том, что продукты разложения древесины при воздействии высоких температуры и давления вступают в реакции поликонденсации и полимеризации с образованием веществ, аналогичных термореактивным синтетическим связующим, склеивающих материал в прочный пластик. Лигноуглеводный пластик в отличие от пьезотермопластиков получают при более мягких условиях (давление прессования 2,5–5,0 МПа, температура прессования 170 °С), но при большем времени прессования [2]. При образовании этого материала происходит расщепление лигноуглеводного комплекса древесины, в результате чего между активированными лигнином и частично гидролизированными углеводами образуются новые связи, обеспечивающие прочность материалу при прессовании.

В виду сложности изготовления пьезотермопластиков и лигноуглеводных древесных пластиков, а именно, необходимость применения высокого давления и температуры прессования, а также продолжительность прессования привели к тому, что промышленный выпуск этих материалов не был освоен. Поэтому наиболее перспективным представляется биотехнологический подход получения древесных прессованных композиционных материалов, в основе которого лежит микробиологический (энзиматический) способ биоактивации природных полимеров древесины.

Наибольшей ферментативной активностью, направленной на основные компоненты древесины, обладают высшие базидиальные грибы, среди которых перспективными для создания биопластиков следует считать группу грибов, вызывающих белую гниль древесины и относящихся к родам *Coriolus, Pleurotus, Panus* и другим. Эти аэробные микроорганизмы обладают способностью к преимущественному биосинтезу активных экзосистем окислительных и гидролитических ферментов, воздействующих на подструктуры лигнина и в значительно меньшей степени затрагивающих целлюлозные компоненты древесины, что позволяет использовать их в качестве «склеивающего» агента, и

© В. И. Кондращенко, Е. В. Тарарушкин, Е. С. Горшина, А. Г. Кесарийский, 2012

отличаются высокой эффективностью использования органических источников энергии. Важными свойствами большинства грибов белой гнили, позволяющими использовать их в биотехнологии, является их непатогенность для человека и животных и нетоксичность.

Процесс получения древесных пластиков без использования традиционных синтетических связующих предложено осуществлять за счет направленной биодеструкции полимеров древесины, образующих трехмерную композицию, в которой фибриллярная целлюлозная основа сцементирована аморфной лигнин-гемицеллюлозной матрицей. Под действием ферментов дереворазрушающих грибов расщеплению подвергают в основном лигнин и гемицеллюлозу, а целлюлозные фибриллы затрагивают в меньшей степени. При этом в лигнине и полисахаридах образуются активные центры и реакционноспособные группы – фенольные, карбонильные, карбоксильные, аминогруппы, гидроксильные и другие, которые при последующем прессовании и воздействии высоких температур в местах контакта древесных частиц образуют прочные химические связи. Тем самым биотехнологический подход позволяет использовать связующую способность природных полимеров и исключить токсичные синтетические смолы для получения древесных пластиков.

В силу чрезвычайной сложности и разнообразия как древесного материала, так и ферментативных комплексов грибов проведенные до настоящего времени исследования не дают однозначного понимания всех физико-химических и энзиматических процессов, протекающих в древесине под воздействием микроорганизмов, однако обобщение исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом, позволяют предложить следующую многоступенчатую схему биомодификации природных полимеров древесины [3, 6].

В природе рост гриба на поверхности субстрата первоначально незначителен. Постепенно экзоферменты, секретируемые апикальной частью мицелия гриба, начинают воздействовать с поверхности на биополимеры древесины. Гифы гриба утоньшаются, что способствует механическому проникновению микроба в субстрат [7, 10]. Образующийся мицелий использует для дальнейшего роста растворимые мономеры древесины. Одновременно происходит образование продуктов метаболизма гриба – органических кислот, и системы внеклеточных ферментов – ксиланаз, целлюлаз и лигниназ. Исследователи отмечают сопряженность процессов превращения ароматического и углеводного компонентов древесины высшими грибами [8, 9].

Важной особенностью дереворазрушающих базидиальных грибов является их способность активно расти в условиях глубинного культивирования, что позволяет наращивать большие объемы культуральной жидкости без загрязнения окружающей среды. Для получения наиболее сбалансированного комплекса экзоферментов, обладающего высокой способностью к деструкции лигнина и избирательным воздействием на гемицеллюлозы и целлюлозу, основное внимание при культивировании гриба должно уделяться оптимизации процесса [4]. Следует учитывать, что синтез гидролаз и оксидаз регулируется по двум разным механизмам: биосинтез первых регулируется механизмами индукции и катаболитной репрессии, то есть уровнем растворимых сахаров, поступающих в клетку при ферментативной деполимеризации полисахаридов, а синтез оксидаз уровнем азота, кислорода, серы, углерода и марганца в среде [3].

Для биотехнологического экспериментального получения экологически чистых древесных плит использовали штамм возбудителя белой гнили древесины, относящийся к макроскопическим **грибам** – ***Lentinus (Panus) tigrinus (Bull.) Fr***. Инокулят готовили на среде Чапека, содержащей в качестве источника углерода сахарозу, а также дрожжевой экстракт и смесь микроэлементов. Культуру выращивали в течение двух суток при температуре 26–30 °С и перемешивании с частотой 200 об./мин. Готовым инокулятом засевали ферментер с геометрическим объемом 10 л (рабочий объем 6 л) со средой того же состава в количестве 8–12 % от объёма среды. Продолжительность культивирования составляла трое суток.

Дальнейшее культивирование осуществляли в ферментере «Биор-01» объемом 100 л. В составе питательной среды сахароза была заменена древесными частицами фракции 1/0 и измельченным цитрусовым жомом в количестве 25 и 30 г/л соответственно. Засев инокулятом осуществляли в объеме 10 % от рабочего объема ферментера (~ 60 л питательной среды). pH среды поддерживали на уровне 5,0–5,5 путем подтитровки раствором серной кислоты. Режим ферментации: температура – 26–30 °С; расход воздуха при барботировании – 0,7 л на 1 л среды в мин; перемешивание с частотой 150 об./мин; продолжительность – от трех до пяти суток.

Полученная культуральная жидкость гриба ***L. tigrinus*** была использована для ферментативной обработки древесных частиц с целью получения биопластика. В приведенных ниже *пассивных экспериментах* культуральной жидкостью гриба обрабатывали древесную стружку фракционного

состава 5/2 – 25,0, 2/1 – 37,5 и 1/0 – 37,5 %, полученную из осины, березы или сосны. Не подвергавшаяся биоактивации крупная стружка имела максимальные размеры по длине 30, ширине 3 и толщине 1,5 мм.

На первом этапе исследований определяли оптимальную продолжительность биообработки мелкой стружки культуральной жидкостью. Эксперименты проводили с использованием древесного субстрата из осины при концентрации (по объему) суспензии 10 %; расходе воздуха 150 л/ч, температуре (20,0±0,5) °С и влажности биоактивированной стружки (10,0±0,5) %. Варьировали продолжительность обработки древесных частиц. Плиты размерами 10×600×600 мм^3 изготавливали при температуре греющих плит пресса 190 °С, давлении 5 МПа и удельной продолжительности прессования – 1,2 мин/мм. Образцы испытывали после 24 ч кондиционирования при t = (20±2) °С и φ = (60±5) %.

Согласно результатам испытаний биопластика, приведенным в табл. 1, оптимум продолжительности ферментативной активации стружки находится в пределах от 2 до 3 сут. Далее в экспериментах принимается трехсуточная обработка древесной стружки культуральной жидкостью.

Таблица 1 – Влияние продолжительности обработки стружки на свойства биопластика

Свойства биопластика	Продолжительность биообработки стружки, сут.				
	1	2	3	4	6
Средняя плотность ρ, кг/м^3	983	1031	1014	1053	1040
Прочности при изгибе $R_{изг.}$, МПа	11,6	15,4	15,5	14,9	12,6
Разбухание в воде за 24 ч α, %	39,2	21,6	22,1	13,1	25,6

Известно, что на физико-механические показатели древесных пластиков существенное влияние оказывают размер и геометрическая форма древесных частиц. Для экспериментов использовали березовые опилки фракции 2/0, стружку фракции 1/0, игольчатую стружку фракции 5/1 и волокно с удельной поверхностью 2,1 м^2/г. Результаты испытаний материала плит из древесных частиц без предварительной обработки и подвергнутых биотрансформации приведены на рис. 1.

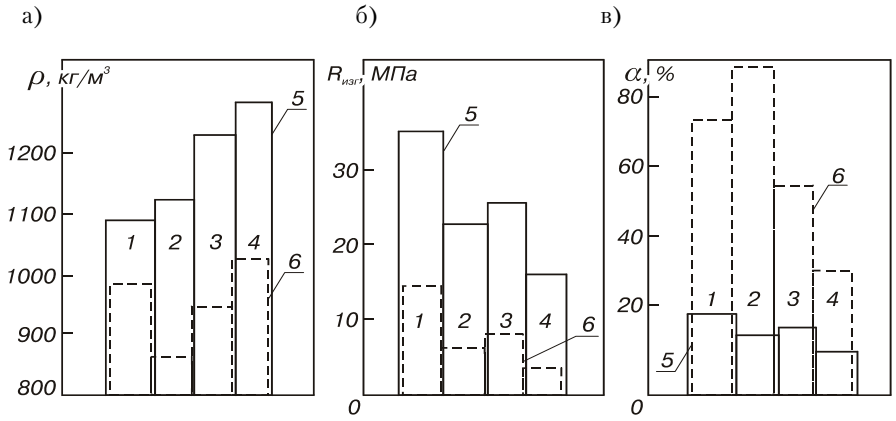


Рисунок 1 – Влияние вида древесных частиц на свойства биопластика ***ρ (а), $R_{изг}$ (б) и α (в): 1 – древесное волокно; 2 – игольчатая стружка; 3 – мелкая стружка; 4 – опилки; 5 – биотрансформированные древесные частицы; 6 – то же, не биотрансформированные***.

Полученные данные свидетельствуют (рис. 1а), что биотрансформация древесных частиц существенно увеличивает их пластичность – при одинаковом давлении прессования плотность биопластика увеличивается от 10 (для древесного волокна) до 29 % (для игольчатой стружки). Биообработка древесины приводит к увеличению прочности и снижению разбухания биопластика для всех видов древесных частиц (рис. 1б, 1в). При этом наибольшие прочностные показатели для биопластика получены на древесном волокне, наименьшие – на опилках; при испытаниях на разбухание наблюдается обратная зависимость.

Для изучения влияния породного состава древесины на свойства биопластика использовали игольчатую стружку, изготовленную из березы, ели, сосны и их смеси (в соотношении 1:1 по массе) – березы с елью, осины с елью и березы с осиной. Из приведенных на рис. 2 результатов испытаний видно,

что породный состав древесного сырья оказывает значительное влияние на физико-механические показатели древесных плит, изготавливаемых с применением биологически активированного сырья.

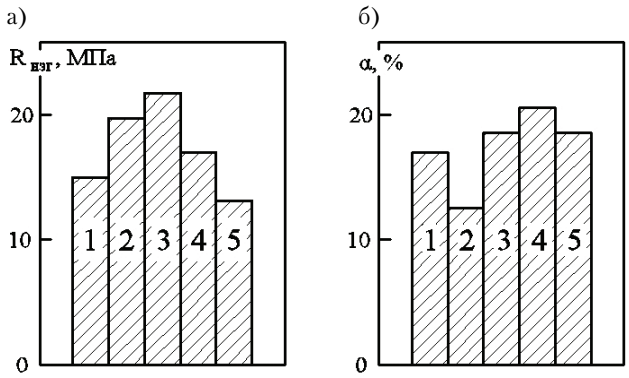


Рисунок 2 – Влияние породы древесного сырья на свойства биопластика $R_{изг}$ (а) и α (б):
1 – сосна; 2 – ель; 3 – береза; 4 – смесь березы с сосной; 5 – смесь березы с елью.

Лучшие показатели по прочности имеет биопластик из березы. Далее в порядке постепенного снижения прочности следуют плиты из ели, смеси березы и сосны, сосны, смеси березы с елью. Для показателя разбухания отмечается несколько иная закономерность – наименьшее значение разбухания в воде имели плиты из ели. Это объясняется наличием в хвойной древесине смолистых веществ, обладающих гидрофобными свойствами. Наиболее низкая водостойкость наблюдается для биопластика из березы. Полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать изготовление биопластика из елового сырья или смеси березы и сосны.

Особенности поведения биопластика под нагрузкой изучали методами лазерной интерферометрии [13] при действии сжимающей нагрузки вдоль длинной стороны образца биопластика размерами 100×50×3 мм.

При изменении напряжений в образце с 0,490 до 0,562 МПа, т. е. при перепаде напряжений Δσ = 0,072 МПа, была получена интерферограмма, представленная на рис. 3а. Качественный анализ интерферограммы показывает, что на этой стадии материал биопластика не имеет заметных аномалий деформации и близок по характеру деформирования к изотропному материалу.

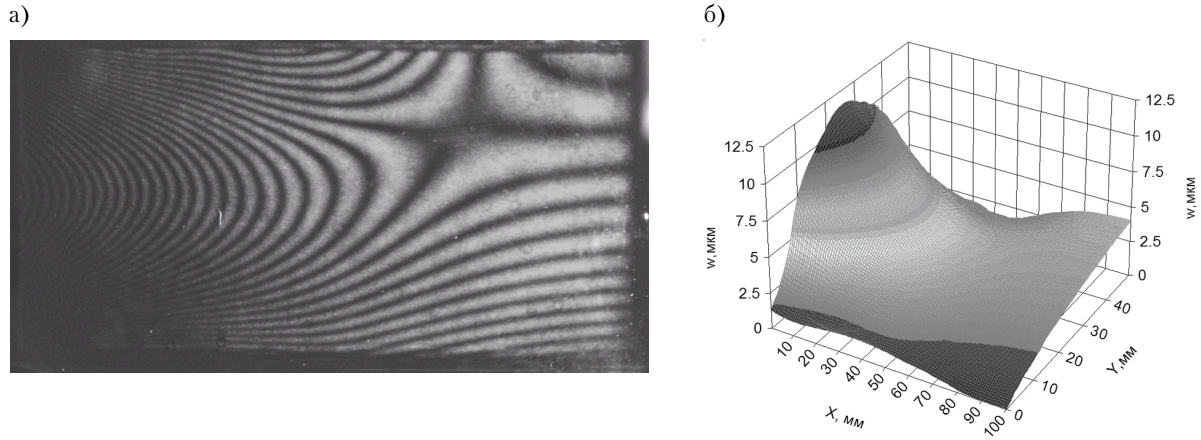


Рисунок 3 – Интерферограмма (а) и поле нормальных перемещений поверхности биопластика (б) при сжимающих напряжениях σ = 0,56 МПа.

Распределение поля перемещений показывает (рис. 3б), что в левой части образца происходит потеря устойчивости и сжатие переходит в изгиб. Однако следует учитывать, что при анализе поля микроперемещений мы имеем возможность наблюдать промежуточные фазы деформирования, обусловленные, например, изменением краевых условий нагружения. Так, например, представленное поле

перемещений не соответствует полю деформирования идеального образца в силу наличия центральной, более жесткой перемычки.

Дальнейшее нагружение образца приводит к тому, что поле перемещений существенно меняется. На рис. 4а показана интерферограмма деформирования образца при увеличении уровня напряжений и их перепаде $\Delta\sigma$ = 0,07 МПа, из которой следует, что образец существенно прогибается в центральной части, формируя бочкообразную поверхность. Такая форма деформирования характерна как для потери устойчивости, так и для деформации при сжатии, когда стеснено перемещение торцевых поверхностей образца, примыкающих к сжимающим плитам.

а) б)

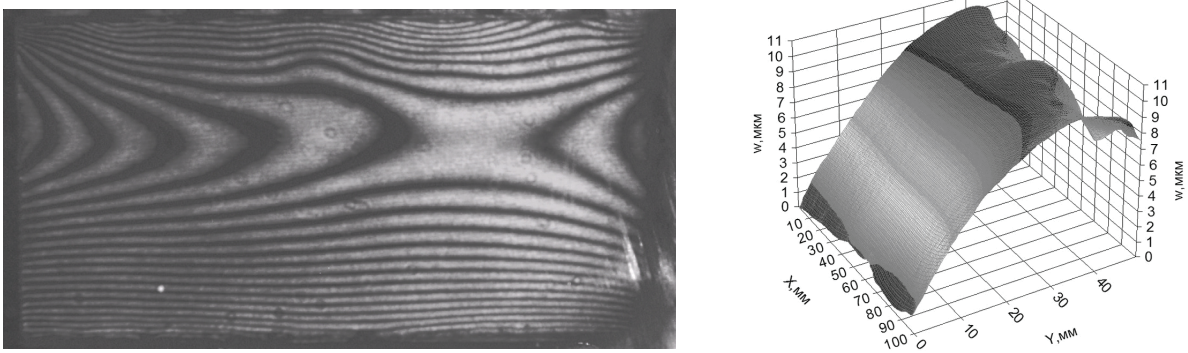


Рисунок 4 – Интерферограмма (а) и поле нормальных перемещений поверхности биопластика (б) при сжимающих напряжениях σ = 1,27 МПа.

С увеличением нагрузки мы наблюдаем комплексную деформацию, в которой сжимающие напряжения приводят не только к осевой «просадке» образца, но и к общему изгибу, который в то же время не преобладает над общим процессом деформирования (рис. 4б). При этом в верхней части образца наблюдается деструкция материала без проявления ярко выраженных нарушений в срединной поверхности образца. Волнообразная деформация верхней кромки образца соответствует зонам «распушивания» кромки. Внутренняя структура расслаивается, но при этом не затрагивает изменение микроструктуры наружной поверхности. Деформации разрушения хорошо демпфируются и не приводят к лавинообразному его распространению по всему образцу. Дальнейшее увеличение напряжений до уровня 2,8 МПа не приводит к разрушению образца с изломом, как следовало бы ожидать при потере устойчивости. Процесс деформирования происходит иначе. В локальной зоне верхней кромки (3–5) мм биопластик «расползается», осевые перемещения растут. Затем давление в нагружающей системе падает до уровня стабилизации процесса, переходя из активной фазы в квазистационарную на уровне 0,9–1,2 МПа.

Определим область рационального использования изделий из биопластика, которую будем устанавливать на основе таких важнейших нормируемых стандартами на плитные материалы показателей, как плотность ρ, водостойкость α, характеризуемая разбуханием в воде материала за 24 ч, и прочность при изгибе $R_{изг}$. Сравнительные данные по этим показателям для биопластика (*БП*) и широко распространенным древесным прессованным материалам на синтетическом связующем – древесностружечными (*ДСП*), твердыми древесноволокнистыми плитами ($ДВП_т$) и древеснополимерными композитами (*ДПК*) на основе полиэтиленов высокого и низкого давлений показаны на рис. 5.

Как видно из рисунка, по водостойкости и прочности биопластик не уступает *ДСП* [5], хотя и имеет при этом более высокую плотность. В то же время при близких показателях плотности и водостойкости с $\boldsymbol{ДВП_т}$ [5] биопластик имеет более низкую прочность при изгибе. В сравнение с *ДПК* [11, 12] биопластик уступает по прочности и водостойкости, но превосходит его по экологичности, т. к. ***ДПК*** изготовляются с помощью синтетических полимеров (поливинилхлорид, полиэтилен и др.). Такие физико-технические свойства биопластика с учетом экологичности материала определяют в качестве наиболее вероятной сферы его применения мебельную промышленность; при этом прочность и водостойкость биопластика может быть повышена ламинированием поверхности изделий (табл. 2).

Из представленных в табл. 2 результатов испытаний биопластик относится к классу экологически чистых материалов, физико-технические свойства которого существенно улучшаются при ламинировании: покрытие поверхности образцов шпоном повышает прочность плит в 1,52 раза, снижает их водопоглощение и разбухание соответственно на 32 и 26 % при практически одинаковой плотности.

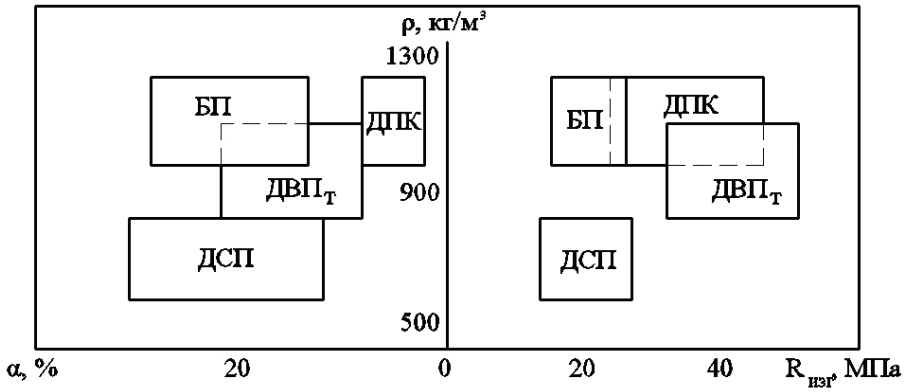


Рисунок 5 – Сравнительные свойства древесных пластиков: ***ρ – плотность, кг/м³; α – разбухание в воде за 24 ч, %; $R_{изг}$ – прочность при изгибе, МПа: БП – биопластик; $ДВП_т$ – твердые древесноволокнистые плиты; ДСП – древесностружечные плиты; ДПК – древеснополимерные композиты.***

Таблица 2 – Санитарно-эпидемиологические свойства биопластика

Свойства биопластика	Свойства биопластика для образцов	
	не облицованных шпоном	облицованных шпоном
Содержание в воздухе, мг/м³:		
– фенола	Не обнаружен	Не обнаружен
– формальдегида	То же	То же
Плотность, кг/м³	1020	1060
Прочность при изгибе, МПа	16,7	25,3
Водопоглощение (по массе), %	53	36
Разбухание, %	23	17

Таким образом, использование биотехнологии для направленной микробиологической трансформации древесного сырья открывает принципиально новый путь к созданию экологически чистых строительных материалов нового поколения – биопластиков, альтернативных древесным композитам на основе токсичных синтетических связующих. Биотрансформация древесного сырья может осуществляться с помощью живых организмов, среди которых вне конкуренции грибы-ксилотрофы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минин, А. Н. Производство пьезотермопластиков из древесных отходов без добавления связующих [Текст] / А. Н. Минин. – Минск : Вышейшая школа, 1961. – 180 с.
2. Петри, В. Н. Лигноуглеводные древесные пластики [Текст] / В. Н. Петри, И. А. Вахрушева. – М. : Лесная промышленность, 1972. – 73 с.
3. Рабинович, М. Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов : В 2 кн. Кн. I. Древесина и разрушающие ее грибы [Текст] / М. Л. Рабинович, А. В. Болобова, В. И. Кондращенко ; Отв. ред. А. М. Безбородов. – М. : Наука, 2001. – 264 с.
4. Соломатов, В. И. Строительные биотехнологии и биокомпозиты [Текст] / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. Т. Ерофеев. – М. : МИИТ, 1998. – 165 с.
5. Волынский, В. Н. Технология стружечных и волокнистых древесных плит [Текст] : Учебное пособие для вузов / В. Н. Волынский. – Таллин : Дезидерата, 2004. – 192 с.
6. Felby, C. Laccase catalyzed oxidation of fibers from beech (Fagus sylvatica) [Текст] / C. Felby. – Copenhagen : Veterinary and Agricultural University, 1997. – 136 p.
7. Forss, K. Biotechnology in the forest industry [Текст] / K. Forss // Bioconversion of plant raw material by microorganisms / Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms. – Helsinki: Univ. of Helsinki, 1983. – P. 13–21.
8. Kirk, T. K. Lignin biodegradation: the microorganisms involved and the physiology and biochemistry of degradation by white-rot funge [Текст] / T. K. Kirk, M. Shimada // Biosynthesis and biodegradation of wood compounds / Ed. By T. Higuchi. – Orlando : Academic Press, 1985. – P. 579–605.

9. Raimbault, M. Culture method to study fungal growth in solid fermentation [Текст] / M. Raimbault, D. Alazard // Europ. J. Appl. Microbiol. And Biotechnol. – 1980. – Vol. 9. – P. 199–209.
10. Eriksson, K. E. Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components [Текст] / K. E. Eriksson, R. A. Blanchette, P. Ander. – B. : Springer-Verlag, 1990. – 407 p.
11. Klyosov, A. A. Wood-plastic composites [Текст] / A. A. Klyosov. – New Jersey : John Wiley &. Sons, 2007. – 735 p.
12. Chastanger, M. W. Characterizing the rheological rroperties of wood-plastic composite formulations. Wood materials and engineering laboratory [Текст] / M. W. Chastanger, M. P. Wolcott, K. R. Englund. – Washington : Washington State University, 2005. – 354 p.
13. Вест, Ч. Голографическая интерферометрия [Текст] / Ч. Вест ; пер. с англ. под ред. Ю. И. Островского. – М. : Мир, 1982. – 504 с.

Получено 11.12.2011

В. І. КОНДРАЩЕНКО [a], Є. В. ТАРАРУШКІН [a], О. С. ГОРШИНА [b],
О. Г. КЕСАРІЙСЬКИЙ [c]

БІОПЛАСТИКИ – ДЕРЕВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ОТРИМУВАНІ МЕТОДАМИ БІОТЕХНОЛОГІЇ

[a] Московський державний університет шляхів сполучення, Росія, [b] Московський державний університет інженерної екології, Росія, [c] ТОВ «Лабораторія комплексних технологій», м. Павлоград, Україна

Продемонстровано нову технологію створення екологічно чистих матеріалів нового покоління із пресованої деревини – біопластиків, що отримуються шляхом біотрансформації деревної сировини. Модифікація природних полімерів деревини, яка здійснюється під дією ферментів грибів, надає матеріалу необхідні формувальні і клейкі властивості. Це дозволяє виключити застосування синтетичних смол або полімерів при виробництві. Вивчено властивості біопластика. За допомогою лазерної інтерферометрії досліджено особливості його поведінки під навантаженням.

ферменти грибів, що руйнують деревину, режими ферментативної активації, лазерна інтерферометрія, властивості біопластика

VALERY KONDRASHCHENKO [a], EVGEN TARARUSHKIN [a],
ELENA GORSHINA [b], OLEKSANDR KESARIISKIY [c]

BIOPLASTICS ARE WOOD COMPOSITION MATERIALS, OBTAINED BY BIOTECHNOLOGICAL METHODS

[a] Moscow State Transport University, Russia, [b] Moscow State University of Engineering Ecology, Russia, [c] Laboratory of Complex Technologies Ltd, Ukraine

Advanced technology of production of nonpolluting wood, molding materials – bioplastics, produced by biotransformation of wood. Modification of natural polymers of wood is carried out under the effect of. Such modification confers molding and glueing properties, allowing to delete artificial resin and polymeric compounds. Bioplastic properties and its fracturing behavior on load using laser interferomentry have been examined.

wood-destroying fungi enzymes, enzyme activation modes, laser interferometry, the properties of bioplastics

Кондращенко Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор кафедри будівельних матеріалів та технологій Московського державного університету шляхів сполучень. Наукові інтереси: методи комп'ютерного матеріалознавства.

Тарарушкін Євген Вікторович – аспірант кафедри будівельних матеріалів та технологій Московського державного університету шляхів сполучень (МІІТ). Наукові інтереси: одержання деревно-пресованих композиційних матеріалів з використанням методів біотехнології.

Горшина Олена Сергіївна – кандидат біологічних наук, доцент, завідувач лабораторії біотехнології грибів Інституту промислової біотехнології, доцент кафедри екологічної та промислової біотехнології ФДБОУ ВПО «Московський державний університет інженерної екології». Наукові інтереси: розробка промислових біотехнологій з використанням грибних продуцентів.

Кесарійський Олександр Георгійович – кандидат технічних наук, провідний інженер ТОВ «Лабораторія комплексних технологій». Наукові інтереси: розробка та застосування лазерно-інтерференційних методів та засобів для оптимізації технологічних процесів виготовлення конструкційних матеріалів, деталей, вузлів. Аналіз працездатності виробів машинобудування та технічних споруд методами голографічної та спекл-інтерферометрії.

Кондращенко Валерий Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий Московского государственного университета путей сообщения. Научные интересы: методы компьютерного материаловедения.

Тарарушкин Евгений Викторович – аспирант кафедры строительных материалов и технологий Московского государственного университета путей сообщения (МИИТ). Научные интересы: получение древесно-прессованных композиционных материалов с использованием методов биотехнологии.

Горшина Елена Сергеевна – кандидат биологических наук, доцент, заведующая лабораторией биотехнологии грибов Института промышленной биотехнологии, доцент кафедры экологической и промышленной биотехнологии ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии». Научные интересы: разработка промышленных биотехнологий с использованием грибных продуцентов.

Кесарийский Александр Георгиевич – кандидат технических наук, ведущий инженер ООО «Лаборатория комплексных технологий». Научные интересы: разработка и применение лазерно-интерференционных методов и средств для оптимизации технологических процессов изготовления конструкционных материалов, деталей, узлов. Анализ работоспособности изделий машиностроения и технических сооружений методами голографической и спекл-интерферометрии.

Valery Kondrashchenko – DSc (Eng), Professor; Department of Building Materials and Technologies, Moscow State Transport University. Scientific interests: methods of computer materials technology.

Evgen Tararushkin – postgraduate student; Department of Building Materials and Technologies, Moscow State Transport University. Scientific interests: getting of wood-pressing composite materials using biotechnology methods.

Elena Gorshina – candidate of biological sciences, Associate Professor; Head of Laboratory of Fungi Biotechnology, Moscow State University of Engineering Ecology. Scientific interests: development of biotechnologies using fungi-producers.

Oleksandr Kesariiskiy – PhD (Eng), the leading engineer; Laboratory of Complex Technologies Ltd. Scientific interests: working out and application of laser-interferometry methods and devices for optimization technological processes of constructional materials, details, units production. The analysis of efficiency of mechanical engineering products and technical constructions by holographic and speckle-interferometry methods.

УДК 625.855.3

В. И. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, М. К. ПАКТЕР, Е. Э. САМОЙЛОВА, АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР, А. В. ГУБАРЬ, Н. С. КОННОВ, Д. В. ГУЛЯК
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ БЕТОНОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ С КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

Показано, что наиболее рациональным способом повышения долговечности асфальтобетонов является комплексное регулирование микроструктуры модификацией битума этиленглицидилметакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой или бутадиенметилстирольным каучуком совместно с технической серой с механоактивацией поверхности минерального порошка растворами олигомеров или полимеров. На примере трех систем «горячий асфальтополимербетон, модифицированный бутадиенметилстирольным каучуком», «горячий асфальтополимерсеробетон, модифицированный этиленглицидилметакрилатом»; «литой асфальтополимерсеробетон» показан теоретико-экспериментальный подход к получению долговечных композиционных материалов (КМ) с использованием комплексно-модифицированной матрицы на органических вяжущих: построение концептуальной физической модели системы; разработка конструктивно-функциональной схемы композита; изучение совместимости компонентов КМ; экспериментально-статистическое описание и определение оптимальных структур и составов КМ; исследование процессов взаимодействия составляющих в модифицированных органических вяжущих и на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее-минеральный материал»; изучение технологических свойств смесей, физических и механических свойств модифицированных композитов.

модифицированный битум, механоактивированный минеральный порошок, асфальтобетон с комплексно-модифицированной микроструктурой, свойства матрицы и бетона

Анализ мирового опыта проектирования дорожных бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности свидетельствуют о том, что способность бетона противостоять действию механических нагрузок и физико-химических факторов окружающей среды и сохранять в течение нормативного срока службы в дорожной одежде структуру и свойства обеспечиваются: максимально плотной упаковкой частиц минерального остова (II тип макроструктуры, поровая; позволяет эффективно использовать как свойства пленок органического вяжущего вещества, разделяющих минеральные частицы, так и пространственного каркаса, образованного частицами щебня, способствующего повышению, прежде всего, сдвигоустойчивости за счет увеличения протяженности плоскостей скольжения и их шероховатости; достигаются максимальные значения модуля деформации, предела прочности при изгибе, внутреннего трения и зацепления); непрерывной пространственной сеткой асфальтовяжущего вещества (I тип микроструктуры, базальная); физико-химическим регулированием структуры и свойств объемного и структурированного органического вяжущего модифицирующими добавками (полимеры, прежде всего, термоэластопласты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), добавки-стабилизаторы, комплексные добавки, включающие полимер и активный дисперсный наполнитель), а также интенсификацией процесса взаимодействия на поверхности раздела фаз [1–11].

© В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Е. Э. Самойлова, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар, А. В. Губарь, Н. С. Коннов, Д. В. Гуляк, 2012

Таким образом, в бетонах на органических вяжущих необходимо проектировать такую структуру бетона, которая представлена оптимальными характеристиками макроструктуры, мезоструктуры, микроструктуры и порового пространства. В асфальтобетоне необходимо создать устойчивый пространственный каркас из минеральных частиц, прочное, деформационно-релаксирующее с высокими адгезионно-когезионными свойствами асфальтовяжущее вещество, а объем остаточных пор в структуре асфальтобетона должен быть минимальным.

Нами установлено, что одним из наиболее эффективных способов модификации асфальтобетонных смесей, обеспечивающих эластичность матрицы и прочную связь на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее (ОВ) – минеральный материал», а также стабильность свойств бетонов на органических вяжущих в процессе технологической переработки и эксплуатации, является комплексное регулирование микростуктуры асфальтобетона введением в органические вяжущие полимера, совмещающегося с ним, или комплексной добавки (полимер в комбинации с активным дисперсным наполнителем) и механоактивация поверхности минерального порошка (МП) раствором полимера или олигомера, содержащим функциональные группы (карбамидоформальдегидная смола, эпоксидные смолы, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол, кубовые остатки ректификации стирола и др.) [4, 12–19].

Алгоритм комплексной модификации микроструктуры бетонов на органических вяжущих состоит из следующих блоков: конструктивно-функциональный анализ бетона в виде ориентированного графа (вершины – элементы бетона и объекты окружающей среды, ребра – функции элементов), показал, что наибольший вклад при прочих равных условиях в физико-механические свойства бетонов на органических вяжущих вносят качество органического вяжущего на поверхности раздела фаз МП-ОВ и интенсивность взаимодействия на поверхности раздела фаз МП-ОВ; модели формирования оптимальных структур модифицированных асфальтовяжущих веществ, обеспечивающих повышенную долговечность асфальтобетона в условиях эксплуатации; аналитическое описание с использованием метода экспериментально-статистического моделирования и регрессионного анализа составов и структур систем: «органическое вяжущее – полимер (комплексная добавка) – механоактивированный олигомером (раствором полимера) минеральный порошок» [4].

Необходимым условием эффективного влияния полимера на свойства органических вяжущих является их совместимость, заключающаяся в способности полимера растворятся в вяжущем.

Сопоставление параметров растворимости одного из термоэластопластов – бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 (эффективный модификатор дорожных битумов III структурно-реологического типа) и алкановых фракций свидетельствует о том, что они имеют близкие значения (1) [13].

$$\delta_{СКМС-30} \approx \delta_P, \tag{1}$$

где $\delta_{СКМС-30} \approx \delta_P$ – параметры растворимости бутадиенметилстирольного каучука и алкановых растворителей битума,

$\delta_{СКМС-30} \approx$(16,8 – 17,5)М Дж^{0,5}/м^{1,5} [20].

Значение параметра растворимости СКМС-30 и алкановых фракций битума вычисляли по формуле (2).

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_i^{испар} - RT}{V_i}}, \tag{2}$$

где $\Delta H_i^{испар}$– мольная теплота испарения, *Дж/моль*;

R – газовая постоянная, 8,311 *Дж/моль·К*;

T – абсолютная температура, К;

V_1 – мольный объем вещества, м^3.

Для многих соединений значение $\Delta H_i^{испар}$ при 25 °С можно рассчитать по уравнению Гильденбранда (3) [21].

$$\Delta H_i^{испар} = 12\,350 + 99{,}2T_{кип} + 0{,}084T_{кип}^2, \tag{3}$$

где $T_{кип}$ – температура кипения растворителя, К.

Для определения мольного объема той или иной алкановой фракции необходимо знать ее молекулярную массу, которую можно определить по формуле (4) [22].

$$\overline{M} = 60 + 0{,}3T_{cp} + 0{,}001T_{cp}^2, \qquad (4)$$

где T_{cp} – средняя температура кипения нефтепродуктов, К.

Результаты расчета параметров растворимости алкановых фракций (табл. 1) показывают, что они близки к значению параметра растворимости бутадиенметилстирольного каучука. Следовательно, СКМС-30 будет растворяться в бензине, индустриальном масле, битуме до молекулярного и надмолекулярного уровня.

Таблица 1 – Расчет параметра растворимости отдельных алкановых фракций битумов

Температура кипения фракции битума, °С	Молекулярная масса, $\overline{M}_м$	Мольный объем, V_i, $м^3$	Плотность, кг/м^3	Мольная теплота испарения, M_i, Дж/моль	Параметр растворимости, δ, $\frac{МДж^{0,5}}{м^{1,5}}$
до 240	179,6	0,2235	850	60 640	16,13
до 350	287,5	0,3032	950	950	16,20
до 500	460,0	0,4600	990	950	15,25

Или, например, при оценке термодинамической совместимости этиленглицидил-метакрилата (ЭГМА) (торговая марка Элвалой АМ американского производителя – фирмы «DU PONT») и нефтяного дорожного битума также воспользовались параметром растворимости (δ) [23]. Последний рассчитывали по структурной формуле ЭГМА, приведенной в [24], по методу групповых вкладов компонентов этиленглицидилметакрилата (5).

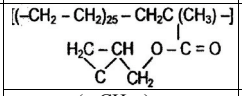
$$\delta = \frac{\Sigma F_i}{\Sigma V_i}, \qquad (5)$$

где F_i – константы молекулярного притяжения,

V_i – мольные объемы атомных групп (взяты из таблиц, приведенных в [25]).

Групповые вклады по Ван Кревелену [25] и расчеты приведены в табл. 2.

Таблица 2 – К расчету параметров растворимости полимеров

Полимер	Структурная формула повторяющегося звена, ее элементы в таблицах [24]	Эмпирическая формула	Константа молекулярного притяжения $F \cdot 103$, Дж^{0,5} м^{1,5}/моль	Мольные объемы атомных групп $V \cdot 106$, м^3/моль	Параметр растворимости δ, МДж^{0,5} / м^{1,5}
Элвалой АМ		$C_{57}H_{112}O_2$	140,4 · 112 = 15 724,8	–	
	$(-CH_2-)_{53}$	–	–	16,45 · 53 = 871,85	
	$-CH_3$	–	–	22,8	
		–	–	9,85	
		–	262,3	21,0	
		–	262,3	8,5	
Итого			16 249,4	934,0	17,4
ДСТ–30Р–01 дивинильный блок	$[-CH_2\,CH=CH\,CH_2-]$	C_4H_6	(140,4 · 6) · 4,54 = 3 824,5	–	
	$-CH=CH-$	–	–	27,75 · 4,54 = 126,0	
	$(-CH_2-)_2$	–	–	(2 · 16,54) · 4,54 = 149,4	
Двойная неароматическая связь		–	164 · 4,54 = 744,6	–	
Стирольный блок	$[-CH_2\,CH_2\,(C_6H_5)-]$	C_8H_9	140,4 · 9 = 1 263,6	–	
	$-C_6H_5$	–	–	64,65	
	$(-CH_2-)_2$	–	–	2 · 16,45 = 32,9	
Ароматические двойные связи в кольце	–	–	272,7 · 3 = 818,1	–	
Итого			6 650,8	383,0	17,8

Там же приведены расчеты для «стирол-бутадиен-стирольного» блоксополимера с содержанием стирольных блоков 30 % по массе – ДСТ- 30Р-01. Исходя из этого состава, на одно стирольное звено приходится 4,54 дивинилстирольных звеньев, что и учтено при расчете δ (табл. 2) [26].

В табл. 3 приведены параметры растворимости для групповых компонентов битума [24] и полимеров-модификаторов.

Таблица 3 – Сопоставление параметра растворимости компонентов битума и полимеров

Наименование	Средняя молекулярная масса	Непредельность, [1] %	δ, $\frac{МДж^{0,5}}{м^{1,5}}$
Групповые компоненты битума [12]			
масла	500	2,13	17,8
смолы	800	3,06	18,2
асфальтены	1 148	3,06	18,9
Полимеры			
Элвалой АМ (ЭГМА)	~10 000 (842) [2]	отсут.	17,4
ДСТ–30Р–01 (СБС)	90 000 –110 000 (350) [2]	7,43	17,8

[1] содержание ненасыщенных связей (– CH = CH –);

[2] молекулярная масса повторяющегося звена.

Как видно из таблицы 3, оба полимера совместимы с мальтенами битума.

Для получения битумополимерных вяжущих с широким интервалом пластичности необходимо с введением термоэластопласта вводить значительное количество пластификатора, например индустриального масла.

В то же время битумополимерные вяжущие характеризуются высокой склонностью к расслоению при технологических температурах хранения и производства асфальтополимербетонных смесей по весьма сложному закону [8, 27].

Как следует из данных таблицы 4, битумополимерные вяжущие, содержащие в своем составе Элвалой АМ, значительно термостабильнее, чем битумополимерные вяжущие, которые модифицированы стирол-бутадиен-стиролом.

Таблица 4 – Термостабильность битумополимерных вяжущих

Наименование полимера (массовая концентрация полимера, % к битуму)	Непредельность [1], %	Параметр растворимости полимера δ, $\frac{МДж^{0,5}}{м^{1,5}}$	Изменение показателей (ΔA) [2]		
			Пенетрация $П_{25}$ (0,1 мм)	Температура размягчения, °С	Эластичность при 25 °С, %
Элвалой АМ (2)	отсут.	17,4	7,0	–1,0	–6,0
ДСТ–30Р–01 (3)	7,43	17,8	63,0	34,2	58,0
Кратон Д–1186 (3)	—	— [3]	46,0	56,0	47,0
Бутонал NS 198 (4)	—	— [4]	14,0	5,0	30,0

[1] Содержание ненасыщенных связей (–CH = CH –).

[2] $\Delta A = A_{верх} - A_{низ}$, где А – абсолютные величины показателей вверху и внизу тюба, в котором проводилось испытание (взяты из [18, 27].

[3] Аналог ДСТ-30Р-01 [26].

[4] Статистический сополимер бутадиен-стирольный с конгломерированной серой [6].

Процесс совмещения Элвалоя АМ (El) с битумом (Bi) изучен также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе модели 912 в составе термоаналитического комплекса DuPont 9900 (рис. 1).

Для битума при первом нагреве (кривая «а») наблюдаются температурные переходы в области температур – -50...-40 °С, -14...0 °С и 30...35 °С, которые можно интерпретировать как размораживание молекулярной подвижности отдельных структурных элементов битума с температурой стеклования Tg_1 = -45,2 °С; Tg_2 = -8,0 °С и Tg_3 = 31,8 °С.

Для El (кривая «б») в области – 60....25 °С наблюдается слабо выраженный температурный переход, который также можно отождествлять с расстекловыванием полимера с весьма широким молекулярно-массовым распределением (ММР). А в интервале 30...80 °С наблюдается эндотермический процесс, который характеризует плавление кристаллов.

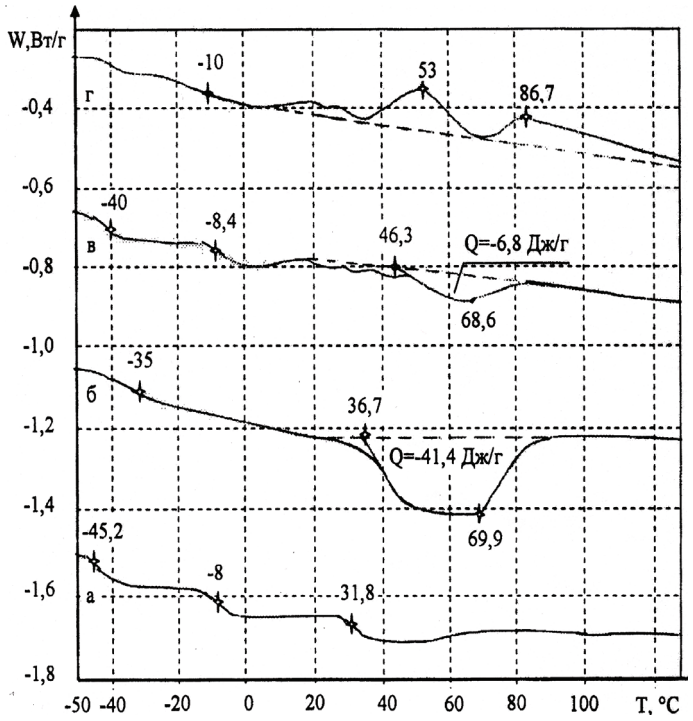


Рисунок 1 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе Bi – El: (а) – исходный Bi; (б) – исходный El; (в) – система Bi – El, первый нагрев; (г) – система Bi – El, повторный нагрев.

Характер эндотермы свидетельствует о весьма широком наборе кристаллических структур, что, по-видимому, отражает характер ММР. Слабо выраженный максимум приходится на $T_м$ = 70 °С, теплота плавления Q_{El} = -41,4 Дж/г. На кривых («в») и («г») представлены начальные стадии совмещения Элвалоя АМ с битумом. Совмещение проводили непосредственно в алюминиевой чашке, на дно которой помещали битум, и распределяли тонким слоем, на который укладывали тонкий срез с гранулы El. Первый нагрев продемонстрировал наличие двух несовмещенных компонентов: битума (Tg_1 = -40 °С, Tg_2 = -8,4 °С) и Элвалоя АМ (плавление в интервале 30...80 °С, $T_м$ = 68,6 °С).

Однако начало совмещения битума и El видно уже на этой стадии: повышение экстраполированной температуры начала плавления T_e = 46,3 °С (против 36,7 °С для El кривая («б»)), а главное – заметное снижение теплового эффекта процесса Q = -6,8Дж/г. Пересчитаем его на теплоту плавления El с учетом взятых навесок (14,6 мг битума и 3,6 мг El): $Q_{El} = 6{,}8 \cdot ((14{,}6 + 3{,}6)/3{,}6) = 34{,}4 Дж/г$ (против Q_{El} = -41,4Дж/г – кривая («б»)).

При повторном нагреве процесс совмещения наблюдается уже гораздо четче (кривая («г»)): изменяются температурные переходы, характерные для битума, а в области 10...90 °С наблюдаются два конкурирующих процесса – плавление (эндотермические пики) и химическое взаимодействие (экзотермические пики).

Как следует из приведенных данных, Элвалой АМ хорошо и легко совмещается с битумом, а полученное вяжущее достаточно стабильно при прогреве (в отличие от БПВ на основе СБС).

В то же время по эффекту модифицировать битумы, придавая им заданные свойства, Элвалой АМ существенно превосходит СБС, так как допускает модификацию в комбинации с добавками полифосфорной кислоты [23]. Об этом свидетельствуют данные табл. 5, которые позволяют сравнить БПВ на основе Элвалоя АМ и СБС (по данным [26]).

Рассмотрение свойств битумополимерных вяжущих (составы 2 и 3 в табл. 5, рис. 2) и сравнение их со свойствами исходного битума БНД 130/200 (индекс 1 в табл. 5) показывает, что битумополимерные вяжущие характеризуются повышенными температурами перехода в вязко-текучее состояние без снижения деформативной способности вяжущего. Это приводит к значительному расширению интервала пластичности, например битумополимерное вяжущее, которое содержит в своем составе 2 % Элвалоя АМ и 0,2 % ПФК-105 имеет на 21 °С шире интервал пластичности, в сравнении с модифицируемой системой. Это значительно повышает сдвигоустойчивость асфальтополимербетона без

снижения трещиностойкости асфальтополимербетонного покрытия [24]. Введение в нефтяной дорожный битум как Элвалоя АМ, так и Элвалоя АМ в комбинации с полифосфорной кислотой значительно повышает адгезию к поверхности минеральных материалов от 18 до 76–84 % (табл. 5, рис. 2). В связи с ростом когезии модифицированных битумов (когезия системы 3 в 2,68 раз выше системы 1, табл. 5, рис. 2) асфальтополимербетоны (табл. 6) характеризуются повышенными значениями водостойкости и морозостойкости. Битумополимерные вяжущие характеризуются эластичностью, что является свидетельством формирования пространственной полимерной сетки, образованной как в результате химической сшивки фрагментов надмолекулярных образований Элвалоя АМ (система 3, табл. 5), так и в результате реализации диполь – дипольных взаимодействий и водородных связей, и частично – химической сшивки (система 3). Характерно, что в вяжущем индекса 3, которое в своем составе содержит этиленглицидилметакрилат и полифосфорную кислоту в оптимальных стеохимитрических соотношениях эпоксигрупп и активных протонов ПФК-105, формируется более структурированная система.

Таблица 5 – Свойства органических вяжущих

№ п/п	Вид и состав органического вяжущего	Пенетрация (0,1мм) при температуре, °С		Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Дуктильность (см) при температуре, °С		Эластичность, %		Адгезия, % (ДСТУ Б.В.2.7–81–98)	Когезия, МПа	Интервал пластичности, °С
		0	25			0	25	при 0°С	при 25°С			
1	Битум БНД 130/200	53	151	37	–20	13	78	0	0	18	0,022	57
2	Битум БНД 130/200 модифицирован 2 % Элвалоя АМ (один час перемешивания при 200 °С + 7 часов термостатирования при 200 °С)	29	87	44	–20	38	>100	38	45	76	0,038	64
3	Битум БНД 130/200 модифицирован 2 % Элвалоя АМ (два часа перемешивания при 170 °С и ПФК–105 – 0,2 % от массы битума), (30 минут перемешивания с битумополимерным вяжущим при 170 °С)	11	67	61	–17	12	43	62	77	84	0,059	78

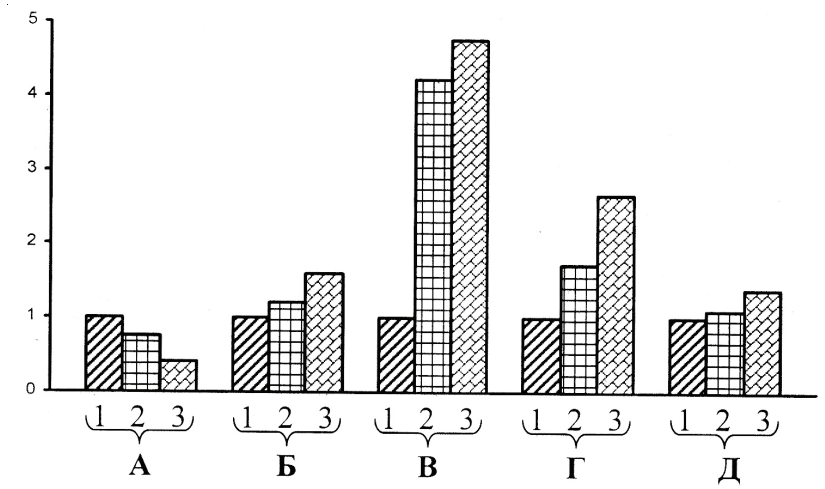


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента относительного изменения пенетрации (А), температуры размягчения (Б), адгезии (В), когезии (Г) и интервала пластичности (Д) органических вяжущих от способа модификации; индексы соответствуют составам органических вяжущих, приведенных в таблице 5.

Таблица 6 – Физические и механические свойства асфальтобетонов

Показатели	Состав асфальтовяжущего вещества в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б)			
	Битум 40/60, МП известняковый не активирован	Битум 130/200 + МПШН с 2 % ПОЭС	Битум 130/200 + 2,5 % Элвалоя АМ; МПШН с 2% ПОЭС	Битум 130/200 + 2,5 % Элвалоя АМ; 0,2 % ПФК; МПШН с 2 % ПОЭС
Средняя плотность, ρ_0^a, кг/м^3	2 330	2 329	2 332	2 339
Набухание, Н, % от объема	0,6	1,0	0,81	0,42
Водонасыщение, W, %, от объема	2,94	3,8	3,28	3,12
Предел прочности при сжатии, МПа, при				
0 °С	6,8	7,4	7,8	8,1
20 °С	3,12	2,41	3,1	3,6
50 °С	1,09	1,12	1,4	1,7
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, $К_{вд}$	0,78	0,916	0,95	0,96
Коэффициент теплоустойчивости, $K_T = \frac{R_0}{R_{50}}$	6,23	6,6	5,57	4,76
Примечание: МПШН (минеральный порошок из шлама нейтрализации травильных растворов) с 2 % ПОЭС → минеральный порошок механоактивирован 2 % полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол [24].				

Об этом свидетельствуют, прежде всего, более высокая твердость вяжущего ($П_0$ =11 град и $П_{25}$ = 61 град), более высокие значения когезии и температуры размягчения, повышение температуры хрупкости (табл. 5, рис. 2).

Рассмотрение комплексной модификации микроструктуры асфальтобетонов на их свойства в сравнении с традиционными (ДСТУ Б В. 2.7-119-2003) показывают, что модификация битума Элвалоем АМ совместно с катализатором ПФК-105 приводит к повышению плотности и длительной водостойкости асфальтобетона, снижению температурной чувствительности механических свойств модифицированных систем по сравнению с горячими асфальтобетонами (табл. 6).

Еще более существенные эффекты достигаются при комплексной модификации микроструктуры асфальтобетона, например нефтяного дорожного битума БНД 40/60 бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 в комплексе с технической серой при механоактивации минерального порошка раствором СКМС-30 [13]. Это позволяет ограничить содержание полимера в битуме 2 % по массе вследствие структурирования раствора полимера технической серой.

Модификацию битума бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 ведут из раствора в углеводородных фракциях. В этом случае при концентрации СКМС-30 2–3 % мас в органическом вяжущем в области эксплуатационных температур формируется термофлуктуационная пространственная полимерная сетка. Узлами цепей из макромолекул и надмолекулярных образований СКМС-30 являются α-метилстирольные блоки, которые объединяются между собой с понижением температуры до точки перехода полистирола в стеклообразное состояние. Прочность термофлуктуационной пространственной полимерной сетки определяется количеством узлов и энергией взаимодействия в них, а эластичность – кинетической гибкостью цепей между узлами сетки.

По мере увеличения концентрации элементарной серы (температура объединения битума и серы 170–180 °С) происходит увеличение общей структурированности системы в результате того, что незначительная часть серы принимает участие в вулканизации бутадиенметилстирольного каучука (образуются преимущественно моносульфидные $\overset{|}{C}-S-\overset{|}{C}$ и поперечные полисульфидные связи типа $H-\overset{H}{\overset{|}{C}}-S_n-\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$.

До 10 % мас серы вступает в химическое взаимодействие с углеводородами битума. Происходит –S– дегидрирование и образование асфальтеноподобных веществ. Часть серы растворяется (20–26 % мас.). Остальная сера диспергируется в битуме до коллоидного состояния. Это приводит к усилению коагуляционного структурообразования в битумополимерсерном вяжущем за счет взаимодействия частиц серы через прослойки полимера. В битумополимерсерном вяжущем возникает трехмерная сопряженная сетка, узлами которой являются асфальтены, химически связанная сера, кристаллы серы и коллоидно-диспергированная сера.

Активация поверхности минерального порошка СКМС-30 приводит к формированию на поверхности порошка структурно-упрочненного слоя полимера, который повышает адгезию битумополимерсерного вяжущего к поверхности минерального порошка вследствие увеличения количества контактов сегментов надмолекулярных образований сополимера СКМС-30 с активными центрами олеофильной поверхности, аутогезии макромолекул СКМС-30. Это создает прочную и эластичную пространственную матрицу асфальтополимерсеробетона с высокой адгезией и когезией, что и определяет долговечность модифицированного асфальтобетона в условиях эксплуатации.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что активация поверхности минерального порошка бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 из раствора в бензине приводит к значительному упрочнению межфазного контакта «битумополимерсерное вяжущее – поверхность минерального порошка».

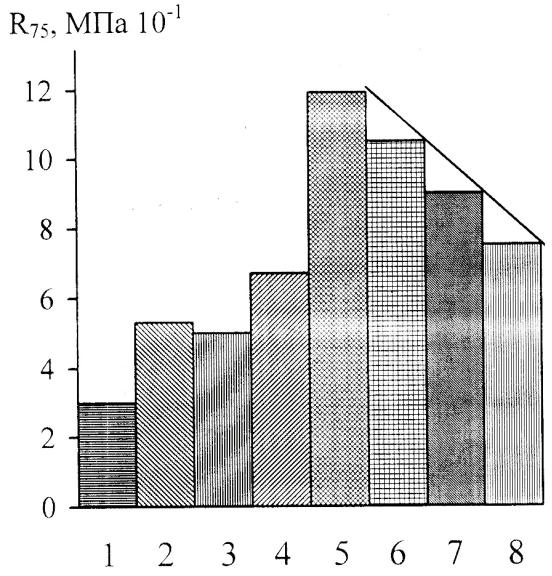


Рисунок 3 – Диаграмма предела прочности при сжатии при температуре 75 °С R_{75} мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – битум (Б), $П_{25}$ = 59 град. шкалы пенетрометра, известняковый минеральный порошок (ИМП) не активирован; 2 – вяжущее – Б, $П_{25}$ = 59 град. с 2 % бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30, ИМП не активирован; 3 – вяжущее – Б, $П_{25}$ = 59 град. с 30 % технической серы (S), ИМП не активирован; 4 – вяжущее – Б, $П_{25}$= 59 град. с 2 % СКМС-30 и 30 % S, ИМП не активирован; 5, 6, 7, 8 – вяжущее – Б, $П_{25}$ = 59 град. с 2 % СКМС-30 и 30 % S, ИМП активирован 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 % СКМС-30 соответственно.

Зависимость предела прочности при сжатии асфальтополимерсеробетона имеет максимум при содержании 0,5 % мас. СКМС-30 на поверхности минерального порошка. При данной концентрации термоэластопласта на поверхности минерального порошка формируется олеофильный структурированный слой СКМС-30, который способствует усилению коагуляционного структурообразования в асфальтовяжущем веществе.

Составы асфальтополимерсерного вяжущего оптимизированы с использованием экспериментально-статистического моделирования [13], состав 2, табл. 7.

Асфальтобетонные смеси с комплексно-модифицированной микроструктурой более технологичны, чем традиционные горячие асфальтобетонные (табл. 7). Оптимальный интервал температур уплотнения асфальтобетонных смесей с комплексно модифицированной микроструктурой 60–130 °С, а для горячих асфальтобетонных смесей, приготовленных на битуме БНД 40/60, 90–130 °С.

Таблица 7 – Свойства асфальтобетонных смесей при уплотнении

Индекс бетона	Состав смеси	Коэффициент уплотнения, $К_у$, $\frac{Дж \cdot м^3}{кг}$	Приращение средней плотности бетона, $\Delta\rho, \frac{кг}{м^3}$
1	Мелкозернистая (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60($П_{25}$ = 59 град.); минеральный порошок не активирован	1,27	509
2	Мелкозернистая (тип Б), приготовленная на битумополимерсерном вяжущем (битум $П_{25}$ = 59 град. с 2 % СКМС-30 и 40 % технической серы); минеральный порошок активирован 0,5 % мас СКМС-30	0,81	620

Этому способствуют тиксотропные свойства модифицированного асфальтовяжущего вещества и более развитые адсорбционно-сольватные слои битумополимерсерного вяжущего на поверхности минеральных материалов (рис. 4, показано на примере комплексно-модифицированного дегтеполимерного вяжущего вещества [16]). Это позволяет увеличить дальность транспортирования асфальтополимерсеробетонных смесей и расширить строительный сезон.

а) б)

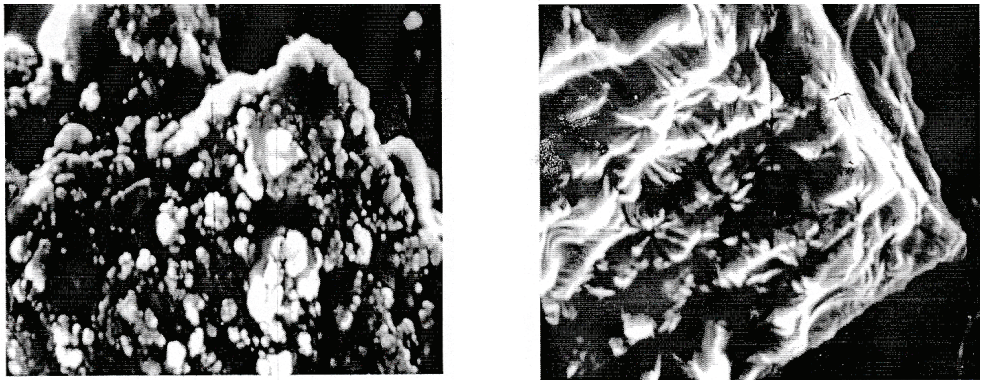


Рисунок 4 – Электронные микрофотографии дёгтеполимерных вяжущих веществ (х 3000) состава: а – дёготь $C_{30}^{10} = 215c$ с 1,5 % ПВХ, минеральный порошок известняковый не активирован; б – дёготь $C_{30}^{10} = 215c$ с 1,5 % ПВХ, минеральный порошок известняковый активирован 0,5 % КФ-МТ.

Асфальтобетоны с комплексно модифицированной микроструктурой оптимальных составов характеризуются следующими показателями качества : предел прочности при сжатии, МПа при 0 °С R_0 = 8–10, при 20 °С R_{20} = 5,0–6,5, при 75 °С R_{75} = 1,2–1,4; набухание, % от объема – 0; водонасыщение, % от объема 1,5–2,0.

Асфальтополимерсеробетоны характеризуются большими критическими напряжениями ($\sigma_{кр}$ = 0,095 МПа), чем горячий асфальтобетон (0,045 МПа) (рис. 5).

Модифицированные асфальтобетоны характеризуются более широким интервалом вязкоупругого поведения в покрытии дорожной одежды (рис. 6).

Температура стеклования для них составляет минус 32,5 °С, для горячего асфальтобетона – минус 17,5 °С, а температура перехода в вязко-текучее состояние для асфальтополимерсеробетона равна 75 °С, для горячего асфальтобетона $Т_{вп}$ = 40 °С. Следовательно, температурный интервал вязкоупругого состояния модифицированного асфальтобетона составляет 107,5 °С, что на 50 °С больше, чем у горячих асфальтобетонов по ДСТУ Б В. 2-119-2003. Характерно, что модуль упругости модифицированного асфальтобетона при 50 °С значительно выше, чем асфальтобетона, приготовленного на битуме БНД 40/60 (рис. 6). Следовательно, покрытия, построенные с применением модифицированных асфальтобетонных смесей, менее склонны к накоплению пластических деформаций. Коэффициент температурной чувствительности в интервале температур минус 20...50 °С $K_T = \Delta \lg E / \Delta t$ для модифицированного асфальтобетона при частоте деформирования = 0,5 Гц равен 0,11, а для традиционного асфальтобетона $К_т$ = 0,25.

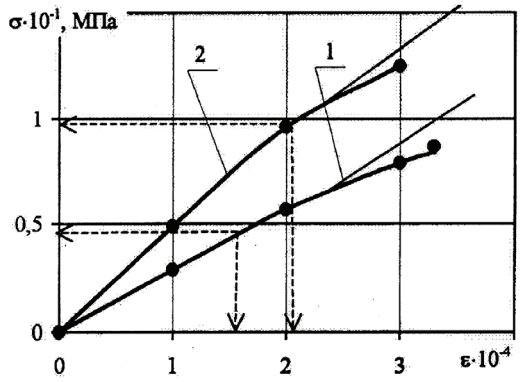


Рисунок 5 – Зависимость между напряжением σ в мелкозернистом асфальтобетоне и относительной деформацией ε при частоте деформирования 0,5 Гц и температуре 20 °С: обозначения кривых соответствуют индексам асфальтобетонов таблицы 7.

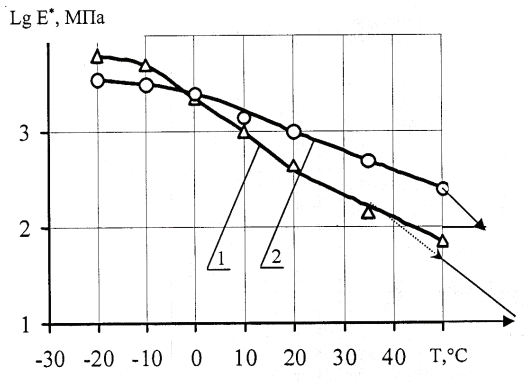


Рисунок 6 – Температурная зависимость комплексного модуля упругости E* (МПа) асфальтобетона при частоте деформирования 0,5 Гц: обозначения кривых соответствуют индексам асфальтобетонов таблицы 7.

Данные, приведенные в табл. 8, свидетельствуют о том, что асфальтополимерсеробетоны сдвигоустойчивее традиционных горячих асфальтобетонов.

Таблица 8 – Значения показателей, характеризующих сдвигоустойчивость асфальтобетонов по Маршаллу (температура испытания 60 °С)

Индекс бетона	Состав асфальтовяжущего в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б)	Условная пластичность, 1/10 мм	Показатель условной жесткости, А, Н/мм	Устойчивость, Р, Н
1	Вяжущее – битум $П_{25}$ = 59 град. шкалы пенетрометра; минеральный порошок не активирован	46	3 316	15 256
2	Вяжущее – битум – $П_{25}$ = 59 град. шкалы пенетрометра модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 40 % технической серы; известняковый минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30	39	5 892	22 981

Они более долговечны. Так, коэффициент старения (тепловой прогрев выполнен при температуре 75 °С и ультрафиолетовом облучении в климатической камере ИП-1) после 1 200 часов прогрева $К_{ст}$ = 1,25, а для горячего асфальтобетона $К_{ст}$ = 1,50. Коэффициент водостойкости при водонасыщении в течение 90 суток для асфальтополимерсеробетона составляет $К_{вд}$ = 0,75, а для традиционного асфальтобетона $К_{вд}$ = 0,57.

Одним из эффективных дорожно-строительных материалов для строительства и ремонта покрытий нежестких дорожных одежд являются литые асфальтобетонные смеси и модифицированные их аналоги [28–31].

Недостатками известных горячих литых асфальтобетонных смесей является высокая энергоемкость производства (температура производства 210–240 °С), узкий температурный интервал вязкоупругого состояния (70–80 °С), интенсивное старение и низкие значения деформационно-прочностных характеристик, в частности недостаточная деформативная способность (температура стеклования -10...-15 °С) и сдвигоустойчивость [28, 29].

В Донбасской национальной академии строительства и архитектуры разработаны составы ресурсо- и энергоэкономичных литых асфальтополимерсеробетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой для строительства и ремонта покрытий нежестких дорожных одежд повышенной долговечности [32].

Для оптимизации состава бинарной смеси «битумополимерсерное вяжущее – механоактивированный минеральный порошок» использован двухфакторный композиционный несимметричный план на трех целочисленных уровнях (-1; 0; +1) с коэффициентом корреляции между факторами $r_{i,j} < 0,1$, i,j =1,2 и $i \neq j$ [33]. Ранее в работе [13] были установлены оптимальные концентрационные соотношения в системах: «битум (БНД 40/60) – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ 15 (ГОСТ 11138) – техническая сера (ГОСТ 127)» и при механоактивации известнякового минерального порошка раствором СКМС-30 в углеводородах «минеральный известняковый порошок (ДСТУ Б В.2.7-121-2003) – СКМС-30».

В качестве факторов, действующих на оптимизируемую систему, приняты: массовая концентрация минерального порошка, механоактивированного раствором СКМС-30 (0,5 % СКМС-30 в пересчете на твердое вещество к массе известнякового минерального порошка), X_1 (10–20 %); массовая концентрация битумополимерсерного вяжущего (битум БНД 40/60 ($П_{25}$ = 59 град.) модифицирован 2 % СКМС-30 по массе и 40 % технической серы), X_2 (6,5–10,5 %). В качестве параметров оптимизации состава матрицы асфальтополимерсеробетона приняты: предел прочности на растяжение при изгибе при 0 °С, $У_1$ ($R_{изг}$, не менее 5,6 МПа); коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, $У_2$ ($К_{вд}$, не менее 0,96); подвижность смеси при 170 °С ($У_3$, не менее 30 мм); глубина погружения штампа при 40 °С, $У_4$ (h, не более 4 мм).

Регрессионный анализ выполнен с помощью программы «Actat 2,0». Получены уравнения регрессии в виде неполных и полных полиномов 2-й степени (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, C_v = 10,6 %),

$$У_2 = 32 + 15,5 \cdot X_1 + 7,3 \cdot X_2 - 2,39 \cdot X_1^2, \quad (7)$$

(м.к.к. = 0,975, C_v = 14,4 %),

$$У_4 = 3,43 + 0,33 \cdot X_1 + 0,52 \cdot X_2 + 0,39 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,22 \cdot X_1^2 + 0,32 \cdot X_2^2, \quad (8)$$

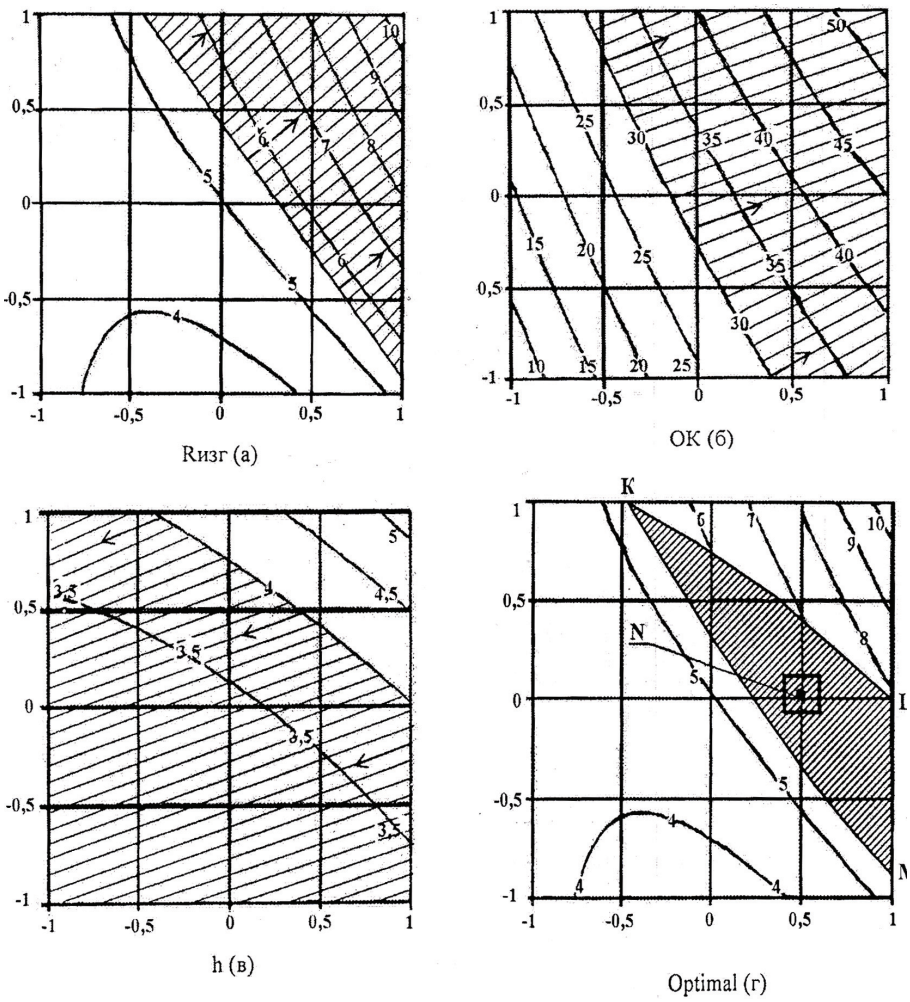
(м.к.к. = 0,985, C_v = 4,7 %).

Характерно, что при всех значениях факторов варьирования коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении ($У_3$) обеспечивается.

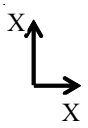
Исходя из ограничений по показателю пластичности литого асфальтополимер-серобетона (глубина погружения штампа) и по показателю подвижности при 170 °С (осадка конуса), а также учитывая экономичность литого асфальтополимерсеробетона, установлено, что оптимальное содержание в смеси активированного минерального порошка должно быть 17–18 %, а модифицированного органического вяжущего 8,0–9,5 % (рис. 7).

Литые асфальтополимерсеробетоны характеризуются повышенным сопротивлением сдвигу при высоких положительных температурах (условная жесткость по Маршаллу при 60 °С 23,1КН), повышенной плотностью, коэффициентом водостойкости при длительном водонасыщении (90 суток), $К_{вд}$ = 0,78, коэффициентом морозостойкости после 100 циклов попеременного замораживания-оттаивания F = 0,72, коэффициентом теплового старения после 1 200 часов при прогреве в климатической камере ИП-1 при температуре 75 °С и ультрафиолетовом облучении $К_{ст}$ = 1,27.

Таким образом, наиболее рациональным способом направленного регулирования качества нефтяных дорожных битумов и интенсификации процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал», которые позволяют максимально реализовать свойства асфальтобетона в покрытии дорожной одежды является комплексное регулирование микроструктуры асфальтобетона модификацией битума термоэластопластами в комбинации с активными дисперсными наполнителями, терполимерами и механоактивацией поверхности минеральных порошков растворами олигомеров или полимеров. Следует отметить, что полимерный модификатор битумных вяжущих Элвалой АМ и, прежде всего, в комбинации с полифосфорной кислотой представляет интерес для разработки и организации производства аналогичных по своему назначению модификаторов в Украине.



Формулы перехода от кодированных значений факторов к натурным



$$X_1 = \frac{x_1 - 15}{5}; \qquad x_1 = 15 + 5 \cdot X_1. \tag{9}$$

$$X_2 = \frac{x_1 - 8,5}{2}; \qquad x_2 = 8,5 + 2 \cdot X_2. \tag{10}$$

Рисунок 7 – Зависимость: предела прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$ (МПа), (а) при 0 °С ($У_1$); подвижности асфальтополимерсеробетонной смеси ОК (мм) при 170 °С (б); глубины погружения штампа при 40 °С h (мм), (в) и области оптимальных составов Optimal (г) асфальтополимерсерных вяжущих веществ от соотношения в системе механоактивированного бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 известнякового минерального порошка и битумополимерсерного вяжущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гезенцвей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов [Текст] / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1971. – 256 с.
2. Прочность и долговечность асфальтобетона [Текст] / Под ред. Б. И. Ладыгина и И. К. Яцевича. – Минск : Наука и техника, 1972. – 288 с.
3. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Высшая школа, 1977. – 116 с.
4. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев. – Макеевка : ДонГАСА, 1998. – 226 с.
5. Бонченко, Г. А. Асфальтобетон: сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером [Текст] / Г. А. Бонченко. – М. : Машиностроение, 1994. – 176 с.

6. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] : монография / под общ. ред. д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна ; Всемирная дорожная ассоциация, Технический комитет «Нежесткие дороги» (С8) ; Перевод изд. с фр. д.т.н. В. А. Золотарева, инж. Л. А. Беспаловой. – Харьков : Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
7. Радовский, Б. С. Проектирование состава асфальтобетонных смесей в США по методу Суперпейв [Текст] / Б. С. Радовский // Дорожная техника. – 2007. – № 1. – С. 86–99.
8. Гохман, Л. М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон [Текст] / Л. М. Гохман. – М. : ЗАО «ЭконИнформ», 2008. – 117 с.
9. Anderson, D. Programme SHRP. Methodes d'essai et specification des liants [Текст] / D. Anderson // Revue General des Routes et des aerodromes. – 1994. – № 714. – P. 49–52.
10. Dony, A. Betimes-polymers. Adaptors nos test au techniques d'haujourd'hui [Текст] / A. Dony, C. Turmel // Proceedings of the 5th Eurobitumes Congress, Stockholm. – 1993. – V. 1A. – P. 67–70.
11. Chaber, D. Rheologie des liants elactomes et resistance a ornierage des enrobes [Текст] / D. Chaber, Ji-P Trignigneaux, J.-C. Vaniscote // Eurobitume Workshop 99 : performance related properties for bituminous binders : workshop briefing : Monday 3rd to Thursday 6th May 1999, European Parliament, Kirchberg Plateau, Luxembourg / organised by Eurobitume, Permanent International Association of Road Congresses, European Bitumen Association. – Brussels : European Bitumen Association, [1999]. – P. 28.
12. Братчун, В. И. Дегтебетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / В. И. Братчун, В. Н. Ходун, А. Г. Доля // Автошляховик України. – 1997. – № 4. – С. 27–29.
13. Братчун, В. И. Модифицированные асфальтобетоны повышенной сдвиго-устойчивости и долговечности [Текст] / В. И. Братчун, Эль-Хаг Адиль Ибрагим // Автошляховик України. – 1998. – № 2. – С. 33–36.
14. Братчун, В. І. Мінеральні порошки з шламів станцій нейтралізації сталедрото-канатних заводів [Текст] / В. І. Братчун, І. Ф. Рибалко, О. І. Повзун // Автошляховик України. – 1998. – № 4. – С. 45–46.
15. Структуроутворення у системі дьогтеполівінілхлоридне в'яжуче – активований шлам нейтралізації травлених розчинів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, В. О. Псюрник [та ін.] // Вісник Донбаської держ. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонДАБА. – Макіївка, 2000. – Вип. 2000-2(22) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 54–57.
16. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок-модифицированное органическое вяжущее» [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської держ. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонДАБА. – Макіївка, 2003. – Вип. 2003-1(38) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 3–8.
17. Бітумополімерні в'яжучі і асфальтополімербетони, модифіковані Елвалоєм АМ у комбінації з поліфорсфорною кислотою [Текст] / В. І. Братчун, О. Е. Самойлова, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер // Сучасне промислове та цивільне будівництво. – 2007. – Том 3, № 1. – С. 17–27.
18. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов. – Макіївка : ДонНАБА, 2006. – 303 с.
19. Оптимизация состава литой асфальтополимерсеробетонной смеси для строительства и ремонта асфальтополимербетонных покрытий автомобильных дорог [Текст] / В. И. Братчун, Н. А. Столярова, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2008. – Вип. 2008-1(69) : Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва. – С. 132–135.
20. Энциклопедия полимеров [Текст]. В 3-х т. Т. 1. А-К / В. А. Каргин, М. С. Акутин, С. В. Воюцкий [и др.] – М. : Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.
21. Штаркман, Б. П. Пластификация поливинилхлорида [Текст] / Б. П. Штаркман. – М. : Химия, 1975. – 248 с.
22. Химия нефти и газа [Текст] / Под ред. В. А. Проскурякова и А. Е. Драпкина. – Л. : Химия, 1981. – 359 с.
23. Битумополимерные органические вяжущие на основе реакционного термопласта Элвалой АМ [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, Е. Г. Самойлова, В. Л. Беспалов // Сборник научных трудов Института строительства и архитектуры МГСУ / Московский государственный строительный университет, Ин-т стр-ва и архитектуры. – М. : МГСУ, 2011. – Вып. 3: По материалам Международной научно-технической конференции «Промышленное и гражданское строительство в современных условиях». – С. 207–211.
24. Самойлова, Е. Э. Дорожные асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой с использованием реакционноспособного термопласта Элвалой АМ [Текст] : дис... канд. техн. наук : 05.23.05 / Самойлова Елена Эдуардовна ; Донбасская национальная академия строительства и архитектуры. – Макеевка, 2007. – 171 с.
25. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 414 с.
26. Автомобильные дороги [Текст] : обзор. информ. / [Л. М. Гохман, Е. М. Гурарий, А. П. Давыдова, К. И. Давыдова] ; Информ. центр по автомоб. дорогам. – М. : Информавтодор, 2002. – Вып. 4-2002 : Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. – 111 с.
27. Золотарев, В. А. О стабильности при хранении битумов, модифицированных полимерами [Текст] / В. А. Золотарев, А. В. Галкин, С. В. Кищинский // Вісник Донбаської держ. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонДАБА. – Макіївка, 2004. – Вип. 2004-1(43) : Композиційні матеріали для будівництва. Т. 1. – С. 16–21.

28. Железников, М. А. Зарубежный опыт устройства дорожных покрытий из литого асфальтобетона. Обзорная информация [Текст] / М. А. Железников. – М. : Оргтрансстрой, 1976. – 51 с.
29. Пронин, В. В. Литой асфальтобетон повышенной сдвигоустойчивости для покрытий автомобильных дорог [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Пронин Владимир Викторович, РГСУ. – Ростов на Дону, 2000. – 28 с.
30. Технические условия. Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон [Текст] : ТУ 400-24-158-89*. – М. : Госкомстандарт, 1995. – 15 с.
31. Ведомственные строительные нормы. Инструкция по устройству и ремонту дорожных покрытий с применением литого асфальтобетона [Текст] : ВСН 60-97. – Введ. 1997-08-01 ; взамен ВСН 31-74, ВСН 45-79. –М. : ОАО «Мосоргстрой», 1997. – 12 с.
32. Литые асфальтобетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, Н. А. Столярова, В. Л. Беспалов, И. Ф. Рыбалко // Вісник автомобільно-дорожнього інституту. – 2007. – № 1(4). – С. 143–146.
33. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / В. А. Вознесенский. – М. : Финансы и статистика, 1981. – 263 с.

Получено 02.11.2011

В. І. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, М. К. ПАКТЕР, О. Е. САМОЙЛОВА, АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР, А. В. ГУБАР, М. С. КОННОВ, Д. В. ГУЛЯК

ТЕОРЕТИКО-ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ОТРИМАННЯ ДОРОЖНІХ БЕТОНІВ НА ОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ ПІДВИЩЕНОЇ ДОВГОВІЧНОСТІ З КОМПЛЕКСНО-МОДИФІКОВАНОЮ МІКРОСТРУКТУРОЮ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Показано, що найбільш раціональним способом підвищення довговічності асфальтобетонів є комплексне регулювання мікроструктури модифікацією бітуму етиленгліцидилметакрилатом у комбінації з поліфосфорною кислотою або комплексною добавкою – бутадієнметилстирольним каучуком разом з технічною сіркою з механоактивацією поверхні мінерального порошку розчинами олігомерів або полімерів. На прикладі трьох систем «гарячий асфальтополімербетон», модифікований бутадиєнметилстирольним каучуком», «гарячий асфальтополімербетон», «литий асфальтополімербетон» показано теоретико-експериментальний підхід щодо отримання довговічних композиційних матеріалів (КМ) з використанням комплексно-модифікованої матриці на органічних в'яжучих: побудова концептуальної фізичної моделі системи; розробка конструктивно-функціональної схеми композита; вивчення сумісності компонентів КМ; вивчення процесів взаємодії складових в модифікованих органічних в'яжучих і на поверхні поділу фаз «органічне в'яжуче-мінеральний матеріал»; вивчення технологічних властивостей сумішей, фізичних і механічних властивостей модифікованих композитів.
модифікований бітум, механоактивований мінеральний порошок, асфальтобетон з комплексно-модифікованою мікроструктурою, властивості матриці і бетона

VALERY BRATCHUN, VITALY BESPALOV, MIHAIL PAKTER, ELENA SAMOYLOVA, AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR, ANTON GUBAR, NIKOLAY KONNOV, DENIS GULYAK

THEORETICAL EXPERIMENTAL PRINCIPLES OF RECEIPT OF PAVEMENT CONCRETES ON ORGANIC ASTRINGENT INCREASED LONGEVITY WITH COMPLEX MODIFIED MIKROSTRUCTURE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It is rotined that the most rational method of increase of longevity of asphalt concretes is the complex adjusting of mikrostructures by modification of bitum by etheneglycinedylmetacryl combined with polyphosphoric acid or a butadien methylstyrene rubber in combination with technical sulphur with the mechanical activating of surface of mineral powder by solutions of oligomers or polymers. As an example of three systems «hot asphalt polymer concrete, modified by butadien methylstyrene rubber», «hot asphalt polymer sulphur concrete», modified by etheneglycinedyl metacryl»; «cast asphalt polymer sulphur concrete» the theoretical – experimental method of production of long-life composite materials using complex – modified matrix on organic astringent: construction of conceptual physical model of system; development of structural – functional scheme of compo; examination of compatibility of components of KN; experimental – statistical description and determination of optimum structure and compositions of KM; research of

processes of cooperation of components in modified organic astringent and at the boundary surface of phases «organic astringent is mineral material»; analysis of technological properties of mixtures, physical and mechanical properties.
modified bitumen, mechanically mineral powder, asphalt concrete with complex – modified-mikro structure, properties of matrix and concrete

Братчун Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка одержання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'яжучих і комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти компози-ційних матеріалів.

Беспалов Віталій Леонідович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: синтез органічних в'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.

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури, старший науковий співробітник ДП «УкрДержНІІ пластмас». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Ахмед Таліб Мутташар Мутташар – аспірант кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність автомобільних доріг.

Губар Антон Вікторович – аспірант, кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність автомобільних доріг.

Коннов Микола Сергійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології і організації будівництва Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних складів технологій виробництва бітумноемульсійних паст і мастик для улаштування гідроізоляції.

Гуляк Денис В'ячеславович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: одержання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'яжучих.

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

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

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.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, старший научный сотрудник ГП «УкрГосНИИпластмасс». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Ахмед Талиб Мутташар Мутташар – аспирант кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность автомобильных дорог.

Губарь Антон Викторович – аспирант кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность автомобильных дорог.

Коннов Николай Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и организации строительства Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных составов технологий производства битумноэмульсионных паст и мастик для устройства гидроизоляции.

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получения технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Valery Bratchun – DSc (Eng), Professor; Head of the Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and long-life road concretes for building of flexible pavement layers on the basis of modification of organic astringent and complex modification of microstructure of concretes; engineering of effective technologies of reprocessing of man-triggered raw material to the components of composite materials.

Vitaly Bespalov – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for production of composite road-building materials of use, during building of pavement layers highways of the gesteigert life time.

Mihail Pakter – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: engineering of effective technologies of reprocessing of man-triggered raw material to the components of composite materials.

Elena Samoylova – PhD (Eng), senior teacher; Department of Applied Ecology and Chemistry, Section of Applied Chemistry, senior research worker of State Enterprise of «Ukrainian State Scientific Research Institute of plastic». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composite materials.

Ahmed Talib Muttashar Muttashar – graduate student; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and of highways.

Anton Gubar – graduate student; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and life time of highways.

Nikolay Konnov – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technology and Management in Construction of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: engineering of effective makeup of proccesing technique of bitumenemulsive pastes and mastics for hydro isolation.

Denis Gulyak – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: of technological and long-life road concretes for building of pavement layers on the basis of modification of organic astringent.

УДК 625.852

В. А. ЗОЛОТАРЕВ, С. В. ЕФРЕМОВ, Р. А. ХАМАД
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

ВЛИЯНИЕ ВИДА И УРОВНЯ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ПЛАСТИЧНОСТИ АСФАЛЬТОБЕТОНА

Установлены соотношения показателей прочности и близость значений коэффициентов пластичности асфальтобетона при различных схемах и уровнях напряженно-деформированного состояния. Показано, что прочность и модуль упругости асфальтобетона зависят от времени нагружения и температуры и учитываются коэффициентом пластичности. Получена корреляционная зависимость коэффициента пластичности и соотношения времени действия нагрузки и времени релаксации асфальтобетона. Установлено определяющее влияние на значение коэффициента пластичности структурно-реологического типа битума. Выполнен анализ трех релаксационных состояний асфальтобетона, определяемых продолжительностью времени нагрузки и временем релаксации. Изучены зависимости предела прочности асфальтобетона при 20 °С от скорости деформирования при сжатии, растяжении и изгибе. Полученные данные могут быть использованы для определения зависимости прочности асфальтобетона при различных схемах напряженного состояния по результатам определения прочности асфальтобетона при одной фиксированной скорости деформирования.

асфальтобетон, прочность, скорость деформирования, сжатие, растяжение, изгиб, битум, коэффициент пластичности, скорость деформирования

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Асфальтобетон – вязкоупругое тело с чётко выраженной зависимостью механических свойств от фактора времени, особенности которой изучены недостаточно. Важнейшим свойством асфальтобетона как реологического тела является зависимость его прочности и модулей упругости от скорости деформирования.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Впервые временная зависимость прочности асфальтобетона в СССР была описана Н. Н. Ивановым и М. Я. Телегиным [1]. В достаточно широком диапазоне скоростей сдвига она описывается степенным уравнением. Как оказалось, применимость такой зависимости к множеству вязкоупругих систем была показана ранее в работах по прочности твердых тел [2].

В предложенном Н. Н. Ивановым и М. Я. Телегиным уравнении $R_1 = R_2(v_2 / v_1)^m$ скоростная (v) зависимость прочности (R) учитывается коэффициентом пластичности «m». А. В. Руденский. адаптировал ее к скоростным зависимостям модулей упругости асфальтобетона [3], а В. А. Золотарев [4] показал ее применимость для описания времени жизни (долговечности) асфальтобетона под действием разных по величине постоянно действующих нагрузок.

В основе этой зависимости лежит релаксационный механизм деформирования битума, определяющий характер реологического поведения и разрушения асфальтобетона. Коэффициент пластичности отражает меру влияния релаксационных процессов на значение важнейших механических характеристик. Величина коэффициента пластичности обусловлена соотношением времени действия нагрузки и релаксации асфальтобетона (рис. 1) [4].

Существует три характерных релаксационных состояния асфальтобетона как и других вязко-упругих термопластичных систем. Первое, когда время деформирования гораздо меньше времени релаксации, второе, когда оно гораздо больше времени релаксации. В первом состоянии процессы релаксации не успевают осуществиться и асфальтобетон в этой области неотрелаксированных

© В. А. Золотарев, С. В. Ефремов, Р. А. Хамад, 2012

напряжений характеризуется наибольшими значениями прочности и модулей упругости. Во втором – наоборот все коротко- и долговременные релаксационные процессы успевают произойти и асфальтобетон характеризуется минимальными значениями механических показателей. В обоих крайних случаях коэффициент пластичности должен приближаться к минимальному значению. В промежуточном, отвечающем реальным условиям работы асфальтобетона под нагрузкой состоянии время релаксации в той или иной мере соизмеримо с временем деформирования, что приводит к существенной зависимости механических свойств от скорости деформирования или нагружения асфальтобетона (схематично это показано на рис. 2). Для обычных асфальтобетонов при температуре 20 °С диапазон скоростной (временной) зависимости механических свойств достигает 4 порядков. При этом коэффициент пластичности остается постоянным в пределах 2÷3 порядков времён деформирования. Это позволило в [5] предложить так называемые степенные реологические модели асфальтобетона. Больше того, в системе SHRP Superpave [6] показатель, аналогичный коэффициенту пластичности, предлагается для прогнозирования трещиностойкости асфальтобетонов.

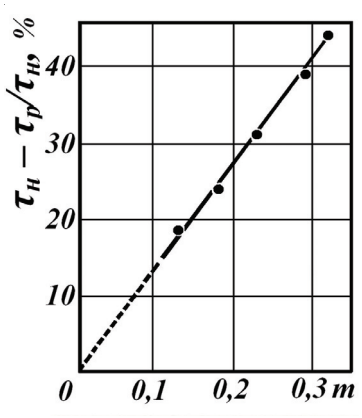


Рисунок 1 – Взаимосвязь падения напряжения ($\tau_н - \tau_р/\tau_н$) при релаксации асфальтобетона и коэффициента пластичности (m).

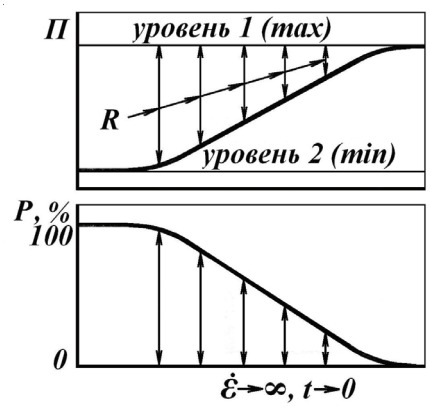


Рисунок 2 – Взаимосвязь уровней механических показателей ($П$) и отрелаксированных напряжений (P) при росте скорости деформирования ($\dot{\varepsilon}$) или уменьшении времени нагружения (t).

Тем не менее, до настоящего времени многие детали взаимосвязи коэффициента пластичности с деформированием и разрушением асфальтобетона остаются невыясненными. Не показано, как зависит коэффициент пластичности от схемы напряженно-деформированного состояния и уровня этого состояния асфальтобетона.

Под первым подразумевается зависимость коэффициента пластичности от того, как деформируется асфальтобетон: при сжатии, чистом растяжении, изгибе или сдвиге. Второе относится к зависимости коэффициента пластичности от степени напряжения асфальтобетона при деформировании, под этим понимается: линейное, нелинейное вязкоупругое его состояние или достижение им предела прочности.

ЦЕЛЬ

Установление влияния напряжённо-деформированного состояния асфальтобетона и уровня деформирования на коэффициент пластичности асфальтобетона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе изучены зависимости прочности асфальтобетона типа «Г» на битуме БНД 60/90 при температуре 20 °С от скорости деформировании при различных схемах напряженного состояния: сжатие асфальтобетонных образцов диаметром 71,4 мм ($R_{сж}$); растяжение таких же образцов по образующей плитами пресса (r_o); растяжение образцов по образующей пластинами ($r_п$) толщиной 3,5 см и шириной 1 см (западноевропейскими исследователями эти два вида растяжения называются «непрямым» растяжением [7]); изгиб асфальтобетонных балок размером 4×4×16 см сосредоточенной посредине нагрузкой ($R_и^{'}$); изгиб (чистый) балки двумя сосредоточенными на

расстоянии одна третья друг от друга нагрузками (R_u'') [8]. Диапазон скоростей деформирования охватывал 1,2÷1,3 порядка. Результаты испытаний приведены на рис. 3 и в табл. 1.

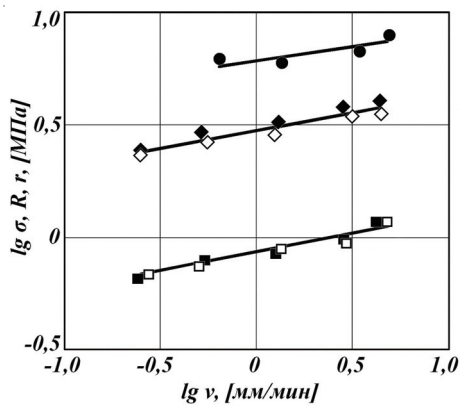


Рисунок 3 – Зависимость предела прочности при различных схемах напряженного состояния от скорости деформирования при 20 °С: ● – осевое сжатие; ◆ – изгиб сосредоточенной нагрузкой; ◇ – чистый изгиб; ■ – растяжение по образующей поверхности; □ – растяжение по образующей поверхности пластинами.

Таблица 1 – Влияние скорости (v, мм/мин) разрушения на прочность (МПа) асфальтобетона при различных схемах напряженного состояния

Сжатие		Растяжение				Изгиб			
		по образующей поверхности		по образующей пластинами		сосредоточено нагрузкой		чистый	
$R_{сж}$	v	r_o	v	$r_п$	$v_п$	R_u'	v_u	R_u''	v
7,64	4,9	1,17	4,3	1,15	4,7	3,91	4,4	3,67	4,5
6,75	3,4	0,99	2,8	0,98	2,9	3,68	2,8	3,46	1,3
6,10	1,3	0,85	1,2	0,86	1,3	3,19	1,3	3,0	1,3
6,06	0,6	0,79	0,5	0,78	0,5	2,89	0,5	2,72	0,6
–	–	0,67	0,3	0,69	0,3	2,46	0,3	2,36	0,3

Распределение значений прочности при сопоставимых скоростях деформировании от большей к меньшей образует такой ряд: сжатие; изгиб по двум схемам; растяжение по образующей плитами и пластиной. При этом обнаружен факт практического равенства прочности на растяжение по образующей плоскими поверхностями пресса и пластинами, а также на простой и чистый изгиб. Различие значений прочности в первом случае не превышает 3 %, а во втором 6 %. Соотношения между значениями прочности при разных схемах напряженного состояния и разных скоростях деформирования приведены в табл. 2. Они показывают, что прочность на сжатие превышает прочность на растяжение по образующей поверхностями и пластиной в среднем в 7 раз. Прочность на сжатие выше прочности на изгиб сосредоточенной нагрузкой в 1,9 раза, а прочности на чистый изгиб – в 2,06 раза. Прочность на изгиб больше прочности на растяжение по образующей в среднем в 3,4÷3,6 раза.

Таблица 2 – Соотношение показателей прочности при разных схемах напряженного состояния и скоростях деформирования

Скорость деформирования мм/мин	$\frac{R_{сж}}{r_o}$	$\frac{R_{сж}}{r_п}$	$\frac{r_o}{r_п}$	$\frac{R_{сж}}{R_u'}$	$\frac{R_{сж}}{R_u''}$	$\frac{R_u'}{R_u''}$	$\frac{R_u'}{r_o}$	$\frac{R_u''}{r_o}$
4,6	6,5	6,7	1,02	1,96	2,08	1,06	3,3	3,1
3,0	6,8	6,9	1,01	1,83	1,95	1,06	3,7	3,5
1,3	7,2	7,1	0,99	1,91	2,03	1,06	3,7	3,5
0,56	7,6	7,8	1,01	2,09	2,2	1,06	3,6	3,4
0,25	–	–	0,98	–	–	1,04	3,7	3,5

Полученные соотношения практически не зависят от скоростей сдвига в принятом их диапазоне. Это может свидетельствовать о независимости механизма и, вероятно, усреднённых времен релаксации от рассмотренных схем напряженного состояния. По существу во всех исследованных случаях разрушающими являются растягивающие деформации. Доля их участия в разрушении отражается на соотношении прочностных показателей. Принимая во внимание применимость к битумам и асфальтобетонам принципа температурно-временной суперпозиции, можно предположить, что близость соотношения пределов прочности при равных скоростях деформирования может сохранится и в некотором температурном диапазоне, когда асфальтобетон остается в вязкоупругом состоянии. В то же время это постоянство может нарушиться при высоких скоростях деформирования или низких температурах. Эта особенность температурно-временных зависимостей механических свойств асфальтобетонов должна быть дополнительно экспериментально проверена.

Приведенные на рис. 3 зависимости прочности от скорости деформирования относятся к 5-ти схемам напряженного состояния. При этом коэффициенты пластичности по прочности для них имеют такие значения: сжатие – 0,15; растяжение по образующей плоскими поверхностями и пластиной – 0,17; изгиб сосредоточенной нагрузкой и двумя сосредоточенными нагрузками 0,17. Близкие значения коэффициентов пластичности свидетельствуют о количественной и качественной идентичности релаксационных процессов, протекающих в асфальтобетоне в разных напряженных состояниях. Это в свою очередь может привести к возможности прогнозирования по известным значениям коэффициентам пластичности, при одной схеме напряженного состояния, например при сжатии, временные зависимости прочности при изгибе и растяжении по образующей.

Для оценки объективности полученных результатов проанализированы данные работы [9], в которой выполнен цикл испытаний асфальтобетона близкого к типу «А» при сжатии, осевом растяжении и растяжении по образующей при разных скоростях деформирования. Высота образцов была близка к 120 мм, а диаметр равен 80 мм. Остаточная пористость асфальтобетона в среднем равнялась 3,7 %. При скорости деформирования 0,86 мм/мин сопротивление сжатию равнялось 2 МПа, растяжение по образующей 0,4 МПа, при осевом растяжении 0,38 МПа соотношение между прочностью на сжатие и по образующей равно 5 и близко к данным табл. 2. Информативно важным является фактическое равенство прочности на осевое растяжение и прочности на растяжение по образующей. Соотношение $R_{сж}/r_o$ несколько ниже, чем приведенные в табл. 2. Это могло быть вызвано разными размерами образцов, что сказывается на относительной скорости деформации, и составом смесей. Обработка данных [9] также показала, что коэффициенты пластичности, определённые при разных схемах напряжённого состояния, соответственно равны: при сжатии 0,31, при растяжении по образующей 0,36 и при осевом растяжении 0,38. Эти значения существенно больше, чем приведённые выше, что может быть обусловлено большей чувствительностью остаточных битумов к скорости деформации. Об идентичности релаксационных процессов, протекающих при разных схемах напряжённого состояния, свидетельствует также факт практического равенства коэффициентов приведения [9], полученных по методу Вильямса-Ландела-Ферри [10] для разных схем нагруженного состояния.

Второй важной и практически не изученной особенностью деформирования асфальтобетона, характеризуемой коэффициентом пластичности, является его зависимость от уровня напряжённого состояния. Обработка данных [9] показывает, что при уровнях деформации 0,1; 0,2; и 0,3 % от предельной коэффициенты пластичности остаются одинаковыми.

В работе [11] были определены области линейного вязко-упругого поведения асфальтобетонов разных типов при температуре 20 °С. Критериями такого поведения служили напряжения ($\sigma_{кр}$) и деформации ($\varepsilon_{кр}$), выше значений которых линейная связь нарушилась. Было показано, что $\sigma_{кр}$ находится в логарифмической зависимости от частоты деформирования и подчиняется уравнению Н. Н. Иванова – М. Я. Телегина, установленного для скоростных зависимостей прочности.

Приведённые в таблице 3 данные показывают, что определяющее влияние на значение коэффициента пластичности оказывает структурный тип битума, по существу определяющий все особенности реологического поведения асфальтобетона. Асфальтобетон на основе битума первого типа с интервалом пластичности 96 °С характеризуется коэффициентом пластичности 0,13, а асфальтобетон на основе битума второго типа с интервалом пластичности 60 °С – 0,32. В меньшей степени коэффициент пластичности зависит от уплотняющего давления, содержания щебня и марки битума. Отличия между этими данными и данными, приведёнными выше, достаточно велики. Увеличение коэффициентов прочности на 0,05 приводит к повышению прочности на 18 % при изменении скорости деформирования на один порядок. Тем не менее тенденции изменения коэффициента пластичности на разных уровнях напряжённого состояния асфальтобетона подобны.

Таблица 3 – Влияние структурных факторов на коэффициент пластичности

Влияющий фактор		Критическая деформация, $\varepsilon_{кр}\cdot 10^4$	Напряжение, ограничивающее зону линейности, $\sigma_{кр}$ (МПа) при 0,5 Гц	Коэффициент пластичности
Содержание щебня, % битум 22	0	2,6	0,47	0,32
	20	2,8	0,60	0,31
	40	3,8	0,70	0,32
	60	1,8	0,22	0,31
Содержание битума (7) в смеси с 40 % щебня, %	4,25	1,8	0,15	0,26
	5,00	2,9	0,22	0,26
	5,75	3,0	0,30	0,27
	6,00	3,7	0,19	0,26
Уплотняющее давление (битум 7), МПа	10	2,2	0,15	0,27
	20	2,5	0,10	0,26
	30	2,9	0,22	0,26
Индекс и тип битума	1	1,2	0,18	0,13
	3	4,0	0,47	0,26
	2	4,8	0,66	0,32

Более того, значения коэффициентов пластичности, полученные обработкой данных [9], приближаются по абсолютному значению к тем, что приведены в табл. 3 для асфальтобетона на битуме второго типа. Именно таким был битум (интервал пластичности 63 °С), использованный в [9].

ВЫВОДЫ

Между показателями прочности, определяемыми по различным напряженно-деформационным схемам при скоростях сдвига, охватывающих 1,2÷1,3 порядка при температуре 20 °С, существуют достаточно надежные соотношения: прочности на сжатие к прочности на растяжение по образующей; прочности на сжатие к прочности на простой изгиб сосредоточенной нагрузкой и чистый изгиб; прочности на изгиб по обеим схемам к прочности на растяжение по образующей; прочности на сжатие к прочности на одноосное растяжение.

Коэффициент пластичности, отражающий релаксационную сущность процесса деформирования и прочности асфальтобетона, с приближением, достаточным для практического применения (10–15 %), имеет близкие значения при температуре 20 °С при испытаниях на: сжатие, растяжение по образующей (под плитой и пластиной); изгиб сосредоточенной нагрузкой и чистый изгиб. Основным фактором, определяющим значение коэффициента пластичности, является структурный тип битума.

Существуют принципиально подобные тенденции зависимости коэффициентов пластичности от различных структурных факторов в области линейного поведения и разрушения асфальтобетонов.

Полученные соотношения и коэффициенты с некоторым приближением после выполнения дополнительных исследований могут быть использованы для определения зависимости прочности асфальтобетона при нескольких схемах напряженного состояния по результатам определения прочности асфальтобетона при одной фиксированной скорости деформирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов, Н. Н. К обоснованию показателей механических свойств асфальтовых смесей [Текст] / Н. Н. Иванов, М. Я. Телегин // Исследование органических вяжущих материалов и физико-механических свойств асфальтовых смесей / ГУШОСДОР МВД СССР, Дорожный научно-исследовательский институт. – М. : Дориздат, 1949. – С. 106–133. – (Труды ДорНИИ).
2. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твёрдых тел [Текст] / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 560 с.
3. Руденский, А. В. Реологические свойства битумо-минеральных материалов [Текст] / А. В. Руденский, И. М. Руденская. – М. : Высшая школа, 1971. – 132 с.
4. Золотарёв, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарёв. – Харьков : Высшая школа, 1977. – 116 с.
5. Huet, Ch. Etude par une methode d'inpedanie du comportement viscoelastique des materiaux hydrocarbones [Текст] : These de docteur-ingeniuer / Ch. Huet. – Paris, 1963. – 140 p.

6. SHRP Superpave. Технические условия и методы испытаний битумных вяжущих, классифицированных по эксплуатационным характеристикам покрытий [Текст] / Перевод с англ. под ред. Б. С. Радовского. – Washington : American Association of State Higway and Transportation official, 1983. – 60 с.
7. EN 12697-23 Melange bitumineux. Methodes d'essai pour mélange hydrocarbone a chaud [Текст] – Partie 23 : Determination de la resistance a la traction inderecte des eprouvettes bitumineuses. – Bruxelles : Comit' europ'en dė normalisation (CEN), 2004. – 14 p.
8. Виноградов, Г. В. Реология полимеров [Текст] / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 438 с.
9. Ususauly, M. Contribution à l'ėbude du comportement mecanique du beton bitumineux par essays à vitesse de deformation constante [Текст] : These de docteur-ingenieur / M. Ususauly. – Paris, 1975. – 196 p.
10. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров [Текст] / Дж. Ферри. – М. : Издатинлит, 1963. – 535 с.
11. Золотарёв, В. А. Закономерности деформирования и разрушения битумов и асфальтобетонов как основа улучшения и регулирования их свойств [Текст] : дис. ... докт. техн. наук : 05.23.05 / Золотарёв Виктор Александрович. – М., 1983. – 466 с.

Получено 11.11.2011

В. О. ЗОЛОТАРЬОВ, С. В. ЄФРЕМОВ, Р. А. ХАМАД

ВПЛИВ ВИДУ І РІВНЯ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ НА КОЕФІЦІЄНТ ПЛАСТИЧНОСТІ АСФАЛЬТОБЕТОНУ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Встановлені співвідношення показників міцності і близькість значень коефіцієнтів пластичності асфальтобетону при різних схемах і рівнях напружено-деформованого стану. Показано, що міцність і модуль пружності асфальтобетону залежать від часу дії навантаження та температури і враховуються коефіцієнтом пластичності. Отримано кореляційну залежність коефіцієнта пластичності і співвідношення часу дії навантаження і часу релаксації асфальтобетону. Встановлено визначальний вплив на показник коефіцієнта пластичності структурно-реологічного типу бітуму. Виконано аналіз трьох релаксаційних станів асфальтобетону, що визначаються терміном дії навантаження і часу релаксації. Визначені залежності межі міцності асфальтобетону при 20 °С від швидкості деформування при стиску, розтягу і вигині. Визначені зони лінійної в'язко-пружньої поведінки асфальтобетонів різних гранулометричних типів при температурі 20 °С. Отримані дані можуть бути використані для визначення залежності міцності асфальтобетону при різних схемах напруженого стану за результатами визначення міцності асфальтобетону при одній фіксованій швидкості деформування.

асфальтобетон, міцність, швидкість деформування, стискання, розтягнення, згин, бітум, коефіцієнт пластичності, швидкість деформування

VIKTOR ZOLOTAREV, SERGEY YEFREMOV, RAMI HAMAD

EFFECT OF THE TYPE AND LEVEL OF INTENSE-DEFORMED STATUS ON THE COEFFICIENT OF THE PLASTICITY OF ASPHALT CONCRETE

Kharkiv National Automobile and Highway University

Correlations of indexes of durability and closeness of values of coefficients of plasticity of bituminous concrete have been found out at different shemes and levels of the tensely and deformed state. It has been given that durability and module of resiliency of bituminous concrete depend on time of loading and temperature, and the coefficient of plasticity is taken into account. Correlation dependence of coefficient of plasticity and correlation of time of action of loading and time of relaxation process of bituminous concrete has been producen. Determining influence on the value of coefficient of plasticity of strukture rheological type of bitumen has been established. The analysis of three relaxation states of bituminous concrete, determined of period of time of loading and time of relaxation has been completed. Dependences of ultimate resistance of bituminous concrete at a temperature of 20 °S from speed of deformation under compression, tension and bend have been examined. Resulting data can be used for determination of dependence of durability of bituminous concrete in case of different models of the stress state based on the results of determination of durability of bituminous concrete in the process of one fixed speed of deformation.

asphalt concrete, strength, speed deformation, compression, tension, bending, bitumen, coefficient of plasticity, speed of deformation

Золотарьов Віктор Олександрович – доктор технічних наук, професор, зав. кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Заслужений діяч науки і техніки України. Академік Транспортної академії України. Співголова «Асоціації дослідників асфальтобетону» країн СНД. Почесний професор МАДІ. Наукові інтереси: склад, структура, технологія, фізико-механічні, реологічні властивості, довговічність матеріалів на основі органічних в'яжучих.

Єфремов Сергій Всеволодович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: вивчення впливу фізичних та хімічних факторів на процеси зміни фізико-механічних властивостей і довговічності асфальтобетону.

Хамад Рамі Арефович – аспірант кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: вплив агресивних середовищ на довговічність асфальтобетону.

Золотарёв Виктор Александрович – доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Заслуженный деятель науки и техники Украины. Академик Транспортной академии Украины. Сопредседатель «Ассоциации исследователей асфальтобетона» стран СНГ. Почетный профессор МАДИ. Научные интересы: состав, структура, технология, физико-механические, реологические свойства, долговечность материалов на основе органических вяжущих.

Ефремов Сергей Всеволодович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: изучение влияния физических и химических факторов на процессы изменения физико-механических свойств и долговечности асфальтобетона.

Хамад Рами Арефович – аспирант кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: влияние агрессивных сред на долговечность асфальтобетона.

Viktor Zolotarev – DSc (Eng), Professor; Head of the Department of Technology of Road-building Materials, Road-building Faculty of Kharkiv National Automobile and Highway University. The Honoured Worker of Science and Engineering of Ukraine. The Academician of Transport Academy of Ukraine. The Co-chairman of «Association of Researchers of Asphalt Concrete» CIS countries. The honourable professor MADI. Scientific interests: composition, structure, technology, physical-mechanical and rheological properties, life time of materials based on organic astringent.

Sergey Yefremov – PhD (Eng), senior researcher; Department of Technology of Road-building Materials, Road-building Faculty of Kharkiv National Automobile and Highway University. Scientific interests: study of the influence of physical and chemical factors on the processes of change of physical-mechanical properties and life time of asphalt concrete.

Rami Hamad – postgraduate student, Department of Technology of Road-building Materials, Road-building Faculty of Kharkiv National Automobile and Highway University. Research interests: influence of corrosion environment on life time of asphalt concrete.

УДК 677.522

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

ЛЕГКІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ БЕЗПЕРЕРВНИХ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

Останнім часом спостерігається стала тенденція підвищення вимог до огороджувальних стінових матеріалів, які використовуються для заповнення прорізів при каркасному будівництві або як самостійний конструктивно-теплоізоляційний матеріал при зведенні будівель з несучими стінами. Для визначення загальних закономірностей вилуговування в реагентах різної хімічної природи і закономірностей формування пористої структури використовуються базальтові волокна різного діаметра, які виготовляють з базальтової сировини родовищ України. Встановлено, якщо змінювати співвідношення вихідних матеріалів, параметри технологічних операцій первинного оброблення базальтового волокна, то можна отримати середню густину матеріалу від 240 до 600 кг/м^3 при міцності на стиск від 4,5 до 8,0 МПа.

базальтові волокна, легкі бетони, вилуговування, в'яжучі речовини, каркасне будівництво, параметри технологічного процесу, міцність, структура

Останнім часом спостерігається стала тенденція підвищення вимог до огороджувальних стінових матеріалів, які використовуються або для заповнення прорізів при каркасному будівництві, або як самостійний конструктивно-теплоізоляційний матеріал при зведенні будівель з несучими стінами. До них пред'являється комплекс вимог, які об'єднують: фізико-механічні, хімічні, гігієнічні, теплофізичні, декоративно-оздоблювальні та ін. властивості матеріалу. У зв'язку з цим виникла потреба у створенні матеріалів, які, маючи невелику середню густину, високі показники міцності, здатні витримувати температурні навантаження, вплив агресивного середовища.

Однією із головних властивостей огороджувальних матеріалів, до яких пред являються підвищені вимоги (особливо до зовнішніх стінових конструкцій), є теплофізичні. Для цих конструкцій найчастіше використовують пінобетон або газобетон. При досить високих фізико-механічних і теплофізичних показниках вони мають і суттєві недоліки. Газобетон і безавтоклавний пінобетон мають відносно невелику енергоємність при виготовленні, однак висока усадка і низька міцність суттєво звужують сферу їх використання. Для зменшення цих явищ застосовують дисперсне армування пінобетону як синтетичними, так і мінеральними волокнами. Дисперсне армування надає пінобетоном безавтоклавного твердіння додаткові позитивні властивості.

Технологія їх виготовлення досить складна і висуває жорсткі вимоги до параметрів технологічного процесу і параметрів навколишнього середовища. Однією з складних технологічних проблем, які виникають при виробництві ніздрюватих бетонів, є забезпечення сталих тепло-фізичних і фізико-механічних характеристик готової продукції. Незначні коливання параметрів технологічного процесу і навколишнього середовища, властивостей вихідних матеріалів, розчинної суміші призводять до значних коливань якості пінобетону і газобетону. Заслуговують також уваги питання зниження енергоємності виробництва газобетону, високої вартості піноутворювальних домішок та інших сировинних матеріалів. Це дає підстави для проведення досліджень по вдосконаленню технології цього класу матеріалів та підвищення їх фізико-механічних та тепло-фізичних характеристик.

Метою досліджень було отримання легкого бетону армованого базальтовим волокном. Як вихідні матеріали використовувались базальтові волокна різного призначення і діаметра: штапельне волокно (БСТВ ø ≤ 1,0 мкм), волокно, отримане вертикальним роздувом (ВРВ ø ≥ 10 мкм), безперервне волокно (НБВ ø ≤ 10,0 мкм). Для виробництва базальтових волокон використовувались базальти родовищ України (Криворізького, Берестовецького, Сельцівського, Янової Долини). Хімічний склад

© В. І. Гоц, П. П. Пальчик, О. Ю. Рєзнік, М. В. Жубінська, Н. О. Сова, І. В. Водолажченко, 2012

базальтів вказаних родовищ наведений в табл. 1. Базальтові волокна цих родовищ використовувались для виготовлення зразків матеріалу у вигляді плиток розмірами 40×40×120 мм. Для визначення впливу витрат в'яжучого на фізико-механічні властивості матеріалу його кількість змінювалась в межах 0,9...12,0 % від маси базальтового волокна. Зразки тверділи як в нормальних умовах, так і при температурі 140...155 °С.

Таблиця 1 – Хімічний склад базальтів різних родовищ (% мас)

№ п/п	Родовище	SO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1	Криворізьке	54,6	0,2	13,3	1,9	9,0	5,56	4,44	2,09	1,31
2	Берестовецьке	49,03	2,85	12,59	3,88	10,15	5,47	9,54	2,34	0,66
3	Сельцівське	55,6	0,66	19,4	7,54	7,54	3,84	7,91	1,86	1,56
4	Янова Долина	48,8	2,75	15,0	8,47	6,39	5,13	8,34	1,5	0,75

Перед формуванням зразків легкого бетону базальтові волокна проходили процес вилуговування. Вилуговування проводилось з метою отримання пористої структури базальтового волокна. При вилуговуванні базальтових волокон, певного хімічного складу, реагентами різної хімічної природи утворюється пориста структура – скрізь пориста склоподібна речовина з переважним вмістом кремнезему.

Для визначення загальних закономірностей вилуговування в реагентах різної хімічної природи і закономірностей формування пористої структури використовуються базальтові волокна різного діаметра, які виготовлялись з базальтової сировини родовищ України. Оцінювання отриманої пористої структури базальтового волокна проводиться після визначення його текстурних характеристик. Текстурні характеристики (питома поверхня S, об'єм сорбційних пор V_s і середній радіус пор r) знаходились по ізотермах сорбції парів метанолу. Стійкість волокна до дії різних реагентів визначалась за втратою маси волокна. Стійкість визначалась як після тривалого витримування волокна при кімнатній температурі у воді, кислоті і лугу, так і після оброблення їх у цих реагентах при температурі до 100 °С. Кількість волокна для випробувань відповідала поверхні 5 000,0 см^2. Згідно з результатами випробувань видно, що базальтові волокна мають високу хімічну стійкість до води. Після 24^{х}-годинного оброблення втрати в масі знаходились в межах 0,7...2,1 %. Хімічна стійкість до води волокон мало залежить від хімічного складу вихідної сировини. Форма і колір елементарного волокна після оброблення водою зберігаються. Стійкість базальтового волокна до лугу залежить від хімічного складу і коливається в межах 10,8...26,4 %, але форма волокна повністю зберігається. Зі зменшенням діаметра волокна розчинність його різко збільшується. За даними (2, 3), втрати маси базальтового волокна діаметром більше 115 мкм, при його витримуванні в лугу протягом року, не перевищували 1,2 %.

Стійкість базальтового волокна в кислотах також залежить від хімічного складу вихідної сировини і коливається в широких межах. Так, волокно з базальту родовища Янова Долина після 3-и годинного перебування в HCl при нормальних умовах втрачає в масі до 2,0 % речовини. Волокно з базальтів Ісаковського родовища в цих же умовах втрачає в масі до 30,0 %, а волокно з Халадковського родовища більш 80,0 % речовини. Під впливом HCl протягом 3-х годин при температурі до 100,0 °С волокна з базальту Янова Долина втрачають в масі біля 25,0 %, але зберігають колір і форму.

З зменшенням діаметра елементарного волокна з цього базальту до 1,5 мкм відмічається втрата в масі до 60,0 % за рахунок вимивання компонентів базальтового волокна, за винятком кремнезему. Волокна з базальту Ісачківського, Роменського родовищ і родовища Тальне через 10 хвилин оброблення кислотою повністю втрачають колір і від волокна залишається тільки кремнеземний скелет. Волокна з базальту Халаджковського родовища після оброблення в гарячій соляній кислоті повністю розчиняються з виникненням жовто-зеленого прозорого розчину.

Таким чином, для отримання пористого базальтового волокна, яке має текстуру заданих параметрів і може бути використано для виробництва легких бетонів, необхідно використовувати базальти певних родовищ. Технологічне оброблення базальтового волокна в цьому випадку повинне проводитись за допомогою реагентів і при параметрах, які забезпечують утворення кремнеземного скелета певної структури.

Друга частина технологічного процесу створення структури легкого бетону є процес формування матеріалу. Базальтове волокно з пористою структурою оточується тонким шаром в яжучої речовини і формується у вироби певної конфігурації. На цьому етапі досліджувався вплив складу матеріалу,

витрат вихідних компонентів, технологічних факторів формування на міцність бетону, його середню щільність, тривалість твердіння. Визначальним на цьому етапі є отримання певної, наперед заданої, товщини прошарку в яжучої речовини, яка визначає всі основні фізико-механічні і експлуатаційні властивості формувального матеріалу. Основною метою на цьому етапі є вивчення залежності характеристик капілярно-пористої структури отриманого каменю від параметрів технологічного процесу (тиску пресування, тривалості і режиму пресування, коливань температури та ін.). Відзначено, що визначальним фактором, який формує властивості капілярно-пористої структури речовини затверділого каменю є товщина прошарку в яжучої речовини; водо-цементне відношення, мінеральний склад, умови гідратації в цьому випадку мають другорядне значення. Також встановлено, що з зменшенням її значення значно знижується вплив коливань параметрів технологічного процесу на фізико-механічні і експлуатаційні характеристики отриманого матеріалу.

Таким чином характерними рисами розробленого матеріалу є:

– середня густина матеріалу мало залежить від параметрів формування і визначається, головним чином, фізичними властивостями вихідних матеріалів. Це забезпечує стабільність фізико-механічних властивостей готового матеріалу, робить його малочутливим до коливань параметрів технологічного процесу і факторів навколишнього середовища. Таким чином, технологічний процес виготовлення матеріалу стає набагато стабільнішим, ніж технологічний процес виготовлення класичних будівельних блоків із газобетону чи пінобетону;

– початкова міцність відформованого сирцю (залежно від призначення виробу і економічних чинників) лежить в межах 1,8...4,6 МПа, що дозволяє застосовувати технологію безопалубочного формування (формування з негайним розпалубленням);

– інтенсивність зростання міцності в часі дозволяє скоротити до мінімуму або взагалі відмовитись від підвищеної температури при твердінні.

Змінюючи співвідношення вихідних матеріалів, параметри технологічних операцій первинного оброблення базальтового волокна, можна отримувати середню густину матеріалу від 240 до 600 кг/м^3 при міцності на стискання від 4,5 до 8,0 МПа.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бирюкович, К. Л. О совместимости стеклянного волокна с минеральными и полиминеральными матрицами в стеклоармированных материалах [Текст] / К. Л. Бирюкович // Строительные материалы. – 1975. – № 6. – С. 33–34.
2. Махова, М. Ф. Дисперсное армирование портландцемента базальтовыми волокнами [Текст] / М. Ф. Махова, Н. П. Гребенюк // Цемент. – 1980. – № 2. – С. 25–26.
3. Моргун, В. Н. О развитии деформаций в фибропенобетоне на основе цементов с расширяющимися добавками [Текст] / В. Н. Моргун // Строительные материалы. Наука. – 2003. – № 2. – С. 10. – (Строительные материалы; № 9).
4. Пухаренко, Ю. В. Принципы формирования структуры и прогнозирование прочности фибробетонов [Текст] / Ю. В. Пухаренко // Строительные материалы. – 2004. – № 10. – С. 47–50.
5. Волков, И. В. Проблемы применения фибробетона в отечественном строительстве [Текст] / И. В. Волков // Строительные материалы. – 2004. – № 6. – С. 12–13.

Отримано 15.11.2011

В. И. ГОЦ, П. П. ПАЛЬЧИК, О. Ю. РЕЗНИК, М. В. ЖУБИНСКАЯ, Н. А. СОВА, И. В. ВОДОЛАЖЧЕНКО

ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ БЕСПРЕРЫВНЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

В последнее время наблюдается тенденция повышения требований к внешним стеновым материалам, которые используются либо для заполнения проёмов при каркасном строительстве, либо как самостоятельный конструктивно-теплоизоляционный материал при строительстве сооружений с несущими стенами. Для определения общих закономерностей выщелачивания в реагентах разной химической природы и закономерностей формования пористой структуры используют базальтовые волокна разного диаметра, которые изготавливают из базальтов разных месторождений Украины.

Установлено, если изменять соотношение исходных материалов, параметры технологических операций первичной обработки базальтового волокна, то можно получить среднюю плотность материала от 240 до 600 кг/ м^3 при прочности на сжатие от 4,5 до 8,0 МПа.
базальтовые волокна, лёгкие бетоны, выщелачивание, вяжущие вещества, каркасное строительство, параметры технологического процесса, прочность, структура

VLADAMIR GOC, PETR PALCHIK, OKSANA REZNIK, MARIYA JUBINSKA, NADEJDA SOVA, IGOR VODOLAGCHENKO

EASY CONCRETES ON BASIS OF INCESSANT BASALTIC FIBRES

Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

Recently the tendency of increase of requirements to external walling which are used for filling of doors in the process of pre-cut methods, or as an independent material structurally-thermally insulating material at building of constructions with walls is observed. For definition of the general laws in reagents of the different chemical nature and laws of formation of void structure they use basalt fibres of different diameter which are fabricated from basalts of different deposits of Ukraine. It has been found out the changing correlation of basic material, the parameters of process step of primery conversion of basaltic fibre in such case average density of material from 240 to 600 kg/ m^3 at on compression strenth from 4,5 to 8,0 MPa.
basalt fibres, easy concrete, knitting matters, leaching, parameters of processing, resistance, structure

Гоц Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Лауреат державної премії України в галузі науки і техніки. Дійсний член Академії будівництва України та Української академії наук. Наукові інтереси: розробка будівельних матеріалів і виробів на основі активних паливних зол і шлаків.

Пальчик Петро Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Рєзнік Оксана Юріївна – аспірант кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Жубінська Марія Володимирівна – аспірант кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Сова Надія Олександрівна – інженер кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Водолажченко Ігор Вододимирович – головний технолог УБК. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Гоц Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники. Настояний член Академии строительства и Украинской академии наук. Научные интересы: разработка строительных материалов и изделий на основе активных зол и шлаков.

Пальчик Пётр Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Резник Оксана Юрьевна – аспирант кафедры кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Жубинская Мария Владимировна – аспирант кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Сова Надежда Александровна – инженер кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Водолажченко Игорь Владимирович – главный технолог УБК. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Vladamir Goc – DSc (Eng), Professor; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. The Winner of the State Award of Ukraine in the field of a Science and Technics. Member of Academy of Civil Engineering and the Ukrainian Academy of Sciences. Scientific interests: working out of constructional materials and products on a basis of active chark and ash.

Petr Palchik – PhD (Eng), the senior lecturer; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Oksana Reznik – the post-graduate student; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Mariya Jubinska – the post-graduate student; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Nadejda Sova – Engineer; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Igor Vodolagchenko – the main technologist UBK. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали
Випуск 2012-1(93)

УДК 620.18, 22 : 28.17.19, 23

В. Н. ВЫРОВОЙ, А. Н. ГЕРЕГА
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

АНСАМБЛЬ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ КЛАСТЕРОВ ФАЗ КАК ОСНОВА САМОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ

Создание строительных композитов с определёнными свойствами требует понимания особенностей процессов формирования кластерных структур материала, их взаимодействия и функционирования. Как любая самоорганизующаяся система, композит имеет иерархическое строение. Многоуровневая организация строительных материалов предполагает сосуществование кластеров различных фаз с характерными размерами, отличающимися в сотни и более раз. В процессе роста кластеров произвольной природы на любом масштабном уровне могут возникнуть структуры, приводящие к скачкообразным изменениям свойств образца в результате структурного фазового перехода. Релевантное описание этих процессов и их результатов требует применения подходов и методов, соответствующих рассматриваемому масштабу. Компьютерное моделирование проясняет многие важные черты разномасштабных процессов, протекающих в промежуточной асимптотике.

структура, свойства, композит, перколяционный кластер, внутренние границы, компьютерная модель

ВВЕДЕНИЕ

Понимание взаимосвязи между структурой и свойствами вещества, представление о структуре как о модельном описании, в котором устанавливается порядок в распределении характерных величин и закон их эволюции [1, 2], позволяют в зависимости от поставленной задачи акцентировать внимание на одних чертах материала и нивелировать другие. Модели, рассматриваемые в статье, описывают свойства, обусловленные, в первую очередь, структурой промежуточной асимптотики [3], и в этом случае на первый план выходят кластерная составляющая материала и его внутренние границы (ВГ) – атрибутивные компоненты структуры [3–6].

Изучение структуры материала методами перколяционной теории [3, 4] непреходяще актуально на протяжении почти полувека. В таких задачах одновременно изучается и кластерная система физического тела, и ее влияние на объект в целом. Когда в стохастических процессах генезиса и эволюции структуры материала концентрация элементов некоторой из его подсистем достаточно возрастает, то возникает перколяционный кластер, что приводит к качественному скачку в развитии структуры – реализации структурного фазового перехода [3, 4, 10, 11]. В момент перехода один из характерных размеров перколяционного кластера (ПК) становится сравнимым с габаритами физического тела, и как следствие в материале скачкообразно изменяется корреляционная длина, появляется выделенное направление, понижается симметрия объекта. Таким образом, перколяционный кластер, который иногда занимает доли процента объема тела [12], не только изменяет ряд его физико-химических параметров, но, по сути, определяет новое состояние вещества [13].

Интерес к перколяционным кластерам частиц и внутренних границ материала объясняется тем, что, с одной стороны, они существенно изменяют процессы проводимости, приводят к аномальной диффузии, определяют механическую прочность и коррозийную устойчивость, влияют на долговечность, и другие физико-химические и механические свойства, а с другой, что вблизи точки структурного фазового перехода, благодаря большим размерам кластеров, их геометрия фактически не зависит от вещества, а обладает универсальными свойствами [3, 4, 7].

Деление структуры промежуточной асимптотики композиционных материалов на кластеры частиц и внутренних границ – первый шаг классификации. Поры, капилляры, полости, трещины,

© В. Н. Выровой, А. Н. Герега, 2012

границы фаз композита – «тонкая структура» интерьерных границ, а кластеры вещества – это кластеры зерен вяжущего, частиц заполнителя, комплексы вещества добавок и цементного камня и другие.

Как правило, количественный состав материала не дает представление о его структуре и свойствах: при одинаковых составах можно наблюдать разительные отличия в свойствах. Но, когда концентрация некоторого вещества имеет околокритическое значение, именно количество начинает играть определяющую роль, провоцируя структурный фазовый переход, радикально изменяя геометрические и физические характеристики материала. Изучение корреляций между этими характеристиками удобно проводить в компьютерном эксперименте. В исследуемых моделях для этого используются известные и специально разработанные алгоритмы.

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА

При описании кластерных систем частиц и границ раздела на поверхности и в объёме тела основными являются алгоритмы, строящиеся на базе метода Монте-Карло [8]. В предлагаемой модели реализованы возможности, позволяющие варьировать алгоритмы генерации ПК [9], получать их геометрические и физические характеристики.

В модели решается континуальная перколяционная задача. Имитация процессов кластерообразования проводится на квадратном поле размером 370×370 условных единиц длины; элементы перколяционного кластера – круги, диаметр которых в процессе проведения модельного эксперимента фиксируется или выбирается из набора значений, имеющего нормальное распределение. Управляю-щими параметрами модели являются соотношения между диаметром частиц-кругов и стороной поля, а также между размерами частиц, образующих кластеры (обычно, в модельных экспериментах сторона квадратного поля превышала диаметры частиц в 40–50 раз). В качестве алгоритма роста кластеров выбран путь последовательного наращивания координационных сфер. Существенную роль в этом процессе играет генератор случайных чисел (ГСЧ) с равномерным распределением: сначала с его помощью выбираются координаты центров кластерообразования, затем тот из центров, в котором будет происходить очередной акт заполнения, и, наконец, генератор указывает место в заполняемой сфере, где будет расположена очередная частица растущего кластера [14]. В каждом модельном эксперименте задаются количество центров кластерообразования и размеры частиц; в случае, когда размер частиц выбирается из заданного интервала значений, конкретное значение определяется с помощью ГСЧ.

По мере роста модельные кластеры достигают размеров, когда очередные частицы уже не могут быть присоединены: расстояние между кластерами становится сравнимым с диаметром частиц, и это, а также геометрия образований, не позволяют новой частице «лечь» на плоскость, что приводит к возникновению на поверхности лакун и «тропинок» произвольной формы и размеров (рис. 1). При таких алгоритмах генерирования фактически формируется две кластерные системы – частиц и внутренних границ, которые являются фоном одна для другой, как в «Мозаиках» М. Эшера (в отличие от рассмотренного в [10] «белого» и «черного» кластеров, ВГ формируют БК, принадлежащие известному классу задач теории протекания, имеющих нулевой порог [12]).

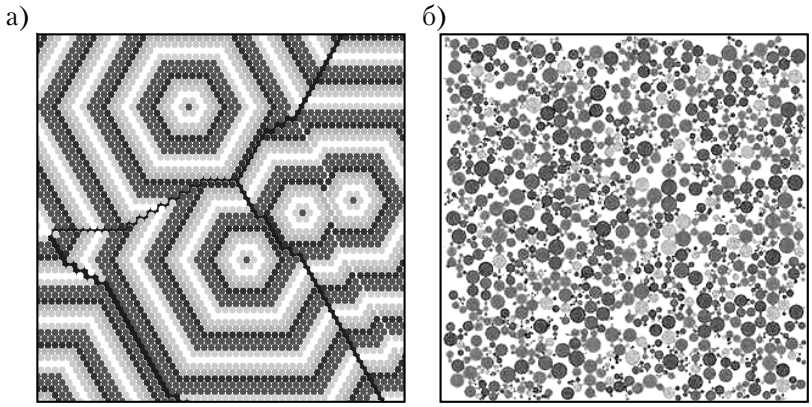


Рисунок 1 – Кластерные системы, полученные из набора одинаковых частиц (а) и частиц с нормальным распределением по размерам (б) [9].

Внутренние границы материала представляют собой фрактальные поверхности, разделяющие разные вещества или различные фазы одного вещества, либо проходящие по дефектам материала [14] (заметим, что иногда о внутренних границах говорят и в отсутствие неоднородности или качественных отличий, например, о верхнем и нижнем полушарии однородной сферы, границей является и земной экватор, а если допустимы нульмерные границы, то и Северный полюс, и центр тяжести тела и т. п. [15]).

Двухмерная задача легко обобщается на случай трех измерений.

Объёмная задача реализована в кубе, содержащем 10^6 ячеек. На рис. 2 показана характерная реализация кластерных образований в трёхмерной модели: перколяционные кластеры из шаров и внутренних границ (для наглядности в пустом поле).

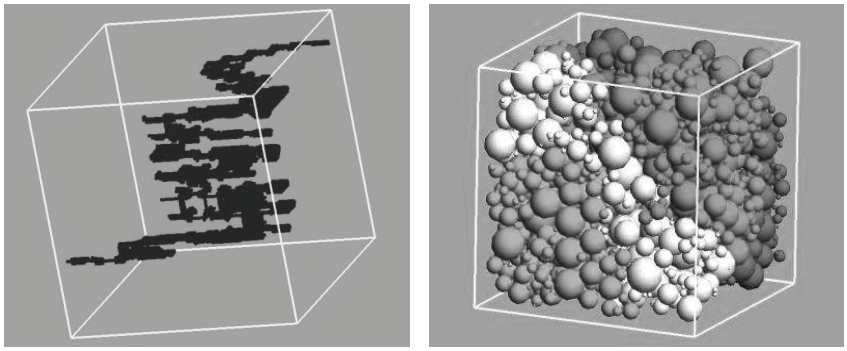


Рисунок 2 – Кластерные системы внутренних границ и шаров в объёмной модели [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложена возможность рассмотрения в качестве кластеров объектов различной природы; в объемной и двумерной моделях реализована возможность одновременной генерации двух кластерных систем – частиц и внутренних границ раздела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хакен, Г. Синергетика [Текст] / Г. Хакен. – М. : Мир, 1985. – 420 с.
2. Змитренко, Н. В. Инерция тепла [Текст] / Н. В. Змитренко, А. П. Михайлов. – М. : Знание, 1982. – 62 с.
3. Соколов, И. М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания [Текст] / И. М. Соколов // УФН. – 1986. – Т. 150, вып. 2. – С. 221–255.
4. Федер, Е. Фракталы [Текст] / Е. Федер. – М. : Мир, 1991. – 254 с.
5. Соломатов, В. И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов [Текст] / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, А. Н. Бобришев. – Ташкент : ФАН, 1991. – 345 с.
6. Герега, А. Н. Генезис структуры и свойств строительных композиционных материалов. Компьютерное моделирование [Текст] : дис. ... д-ра. техн. наук / Герега А. Н. – Одесса, 2011. – 252 с.
7. Герега, А. Н. Иерархия процессов кластерообразования [Текст] / А. Н. Герега, В. Н. Выровой // Строительные материалы. Наука. – 2006. – № 8. – С. 2–3.
8. Соболь, И. М. Метод Монте-Карло [Текст] / И. М. Соболь. – М. : Наука, 1968. – 64 с.
9. Вариативная перколяция как метод изучения структуры материала [Текст] / В. Н. Выровой, А. Н. Герега, И. В. Бровко, А. В. Дорофеев // Труды семинара «Структура, властивості та склад бетону» / Ровненский национальный университет водного хозяйства и природопользования. – Ровно : Издательство НУВХП, 2007. – С. 29–36.
10. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.
11. Принципы создания композиционных полимерных материалов [Текст] / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
12. Trugman, S. A. Percolation with a threshold at zero: a new universality class [Текст] / S. A. Trugman, A. Weinrib // Physical Review B. – 1985. – V. 31, No. 5. – P. 2974–2980.
13. Михайлов, Е. Ф. Образование фрактальных структур в газовой фазе [Текст] / Е. Ф. Михайлов, С. С. Власенко // УФН. – 1995. – Т. 165, вып. 3. – С. 263–283.

14. Герега, А. Н. Компьютерное моделирование внутренних границ раздела как элементов структуры материала [Текст] / А. Н. Герега, В. Н. Выровой // Сборник трудов конференции «Моделирование-2008» / ИПМЭ им. Г. Е. Пухова. – К. : ИПМЭ им. Г. Е. Пухова, 2008. – С. 195–199.
15. Varzi, A. C. Boundaries, Continuity and Contact [Текст] / A. C. Varzi // Nous. – 1997. – V. 31. – P. 26–58.

Получено 17.11.2011

В. М. ВИРОВОЙ, О. М. ГЕРЕГА

АНСАМБЛЬ ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ КЛАСТЕРІВ ФАЗ ЯК ОСНОВА САМОПОДІБНОЇ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Створення будівельних композитів з певними властивостями вимагає розуміння особливостей процесів формування кластерних структур матеріалу, їх взаємодії та функціонування. Як кожна система, що самоорганізується, композит має ієрархічну будову. Багаторівнева організація будівельних матеріалів передбачає співіснування кластерів різних фаз з характерними розмірами, що відрізняються в сотні і більше разів. У процесі росту кластерів довільної природи на будь-якому масштабному рівні можуть виникнути структури, що призводять до стрибкоподібних змін властивостей зразка в результаті структурного фазового переходу. Релевантний опис цих процесів та їх результатів вимагає застосування підходів і методів, відповідних до масштабу, який розглядається. Комп'ютерне моделювання прояснює багато важливих рис процесів, що протікають у мезоскопічній асимптоті.

структура, властивості, композит, перколяційний кластер, внутрішні границі, комп'ютерна модель

VALERIJ VIROVOJ, OLEKSANDR HEREGA

THE ENSEMBLE OF PERCOLATION CLUSTERS OF PHASES AS THE BASIS OF SELFSIMILAR STRUCTURES OF COMPOSITES

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Creation of building composites with specific properties requires understanding of the processes of formation of cluster structures of the material, their interactions and functioning. As any self-organizing system, the composite has a hierarchical structure. Multi-level organization of building materials implies the coexistence of different phases of clusters with characteristic dimensions that differ in hundreds or more. In the process of cluster growth of any nature on any scale level structure can occur, leading to abrupt changes in the properties of the sample as a result of the structural phase transition. Relevant description of these processes and their results necessarily requires the use of approaches and methods appropriate to the scale under consideration. Computer modeling clarifies many important features of the processes occurring in the mesoscopic asymptotic.

a structure, properties, a composite, percolation clusters, interior boundaries, a computer model

Вировой Валерій Миколайович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри виробництва будівельних виробів і конструкцій Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: взаємозв'язок структура-властивості речовин, моделювання, синергетика, фрактальні кластери.

Герега Олександр Миколайович – доктор технічних наук, доцент кафедри виробництва будівельних виробів і конструкцій Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: взаємозв'язок структура-властивості речовин, моделювання, синергетика, фрактальні кластери.

Выровой Валерий Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: взаимосвязь структуры и свойств вещества, моделирование, синергетика, фрактальные кластеры.

Герега Александр Николаевич – доктор технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: взаимосвязь структуры и свойств вещества, моделирование, синергетика, фрактальные кластеры.

Valerij Virovoj – DSc (Eng), Professor; Head of the Department of Production of Building Products and Structures, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: structure-property correlation, modeling, synergetics, fractal clusters.

Oleksandr Herega – DSc (Eng), Associate Professor; Head of the Department of Production of Building Products and Structures, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: structure-property correlation, modeling, synergetics, fractal clusters.

УДК 666.965(063):519.2

Е. С. ШИНКЕВИЧ, А. Б. ТЫМНЯК, Е. С. ЛУЦКИН
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ВЯЖУЩЕГО, СМЕСИ И УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Проанализированы возможности направленного регулирования величины остаточных изменений объема высокоподвижных комплексно активированных смесей путем оптимизации составов вяжущего, смеси и условий твердения. Экспериментально подтверждена эффективность использования активации мелкозернистого заполнителя совместно с известково-кремнеземистым вяжущим для получения строительных композитов и изделий на их основе. Проанализировано изменение вязкости известково-кремнеземистого вяжущего и смеси на его основе в процессе активации. Оценена величина относительного изменения объема силикатобетонной смеси под влиянием содержания мелкозернистого заполнителя и условий твердения. Показано, что этап предварительного выдерживания для активированных известково-кремнеземистых композитов является важной технологической операцией. Получены зависимости изменения критического коэффициента интенсивности напряжения в зависимости от вида инициирования трещины. Предоставлены результаты оптимизации составов с учетом комплекса показателей.

деформации усадки, деформации набухания, трещиностойкость, известково-кремнеземистые композиты, экспериментально-статистическое моделирование, активация, оптимизация

Одной из эффективных и ресурсосберегающих технологий является литьевая технология, которая в последнее десятилетие получила широкое развитие. Применение разнообразных способов активации открывает новые возможности для реализации литьевых технологий, которые обеспечивают многообразие форм и видов высококачественных изделий и современный дизайн разных сооружений [1].

Роль безклинкерных вяжущих и силикатных изделий вновь возрастает, потому последующее усовершенствование технологии производства и повышение эффективности этих материалов имеет важное научно-практическое значение. Так, налажено промышленное производство конструкционно-теплоизоляционных стеновых изделий неавтоклавного твердения на активированном известково-вулканическом вяжущем, стеновых блоков из газосиликата неавтоклавного твердения на активированном известково-перлитовом вяжущем и золах гидроудаления. Предложенные новые химические активаторы и методы активации позволяют на 15–30 % сократить цикл ТВО [2, 3]. Экономическая эффективность за счет отказа от дорогого цемента составляет 32 %.

Возможно повышение эффективности бетонов на безклинкерных вяжущих за счет регулирования состояния поверхности крупного и мелкого заполнителей. Существуют способы модифицирования поверхности заполнителей путем ее обработки физическими методами: ультрафиолетовым облучением и электроактивацией. Структура матрицы видоизменяется в зонах контакта с заполнителем. Регулировать качество поверхности заполнителей возможно химическими методами [4], а эффективно управлять межфазовыми взаимодействиями в дисперсных системах возможно с использованием наполнителей различной природы [5, 6]. За счет повышения прочности адгезионных контактов в бетонах, активированных щелочным компонентом, увеличивается долговечность и морозостойкость.

Известково-кремнеземистое вяжущее по условиям твердения относится к классу автоклавных, однако, по механизму твердения является разновидностью гидравлического. Этому вяжущему присущие свойства его индивидуальных компонентов. Для предотвращение объемных расширений в

© Е. С. Шинкевич, А. Б. Тымняк, Е. С. Луцкин, 2012

прессованных изделиях на основе известково-кремнеземистых вяжущих содержания извести минимизируют. Однако для изделий, изготовленных по литьевой технологии, способность данных вяжущих расширяться способствует повышению их стойкости к образованию трещин. Поэтому, при подборе состава высокоподвижных смесей на основе известково-кремнеземистого вяжущего, которое отличается повышенным, по сравнению с вяжущим для прессматериалов, содержанием оксида кальция, необходимо учитывать не только основные технологические свойства смеси и значения физико-механических свойств материалов, но и регулировать соотношение между процессами расширения и усадки на стадии их твердения.

В результате была сформулирована **гипотеза**, которая заключается в предположении, что формирование структуры известково-кремнеземистых композитов повышенной стойкости возможно в результате регулирования величины остаточных изменений объема высокоподвижных комплексно активированных смесей путем подбора и оптимизации составов вяжущего и смеси, также условий твердения и режимов их обработки.

Активность кремнеземистого сырьевого компонента пропорционально зависит от содержания аморфной составляющей на его поверхности. Повышению содержания аморфной составляющей способствует гидроактивация. Введение в смеситель-активатор мелкозернистого заполнителя повышает эффективную вязкость смеси в 2,0–2,5 раза. Однако в процессе механохимической активации эффективная вязкость смеси с мелкозернистым заполнителем снижается более чем в 3 раза и достигает вязкости неактивированной суспензии вяжущего. Данный эффект снижения вязкости компенсирует ее повышение в результате введения в смесь пористой минеральной добавки аморфной структуры и изменения ее удельной поверхности [7]. В результате введения в смесь минеральной добавки эффективная вязкость смеси повышается не более чем на 10 %, однако известно, что ранее изготовление силикатных неавтоклавных изделий по литьевой технологии с использованием пористых добавок без активации приводило к существенному повышению водопотребности смесей и, как результат, к снижению морозостойкости изделий. Таким образом, даже при введении в смесь кремнеземсодержащего компонента с сильно развитой площадью поверхности, совместно с мелкозернистым заполнителем, вязкость активированной смеси ниже вязкости неактивированной смеси в 2–3 и более раз, что обусловливает получение высокоподвижных (ОК = 12–15 см) и литых (ОК ≥ 15 см) смесей.

Учитывая, что на стадии переработки композиты представляют собой полидисперсные гетерогенные системы, первая серия экспериментов посвящена определению и анализу свойств силикатобетонной мелкозернистой смеси как упруго-вязкопластичной системы.

Предварительная оптимизация составов вяжущего и смеси проведена на основе анализа возможности направленного регулирования деформаций набухания и усадки в активированных известково-кремнеземистых композитах.

Для оценки влияния состава вяжущего и смеси на объемные расширения z и усадочные деформации ε был проведен натурный эксперимент. Эксперимент поставлен по четырехфакторному D-оптимальному плану (1) типа MTQ [8], в котором одновременно изменяются три зависимых фактора смеси и один независимый фактор. В качестве факторов смеси варьировался состав композиционного вяжущего, которое состоит из молотой негашеной извести (υ_1), кремнеземистого компонента аморфной структуры в виде трепела (υ_2) и молотого кварцевого песка (υ_3). Эти факторы связаны линейной зависимостью ($\upsilon_1 + \upsilon_2 + \upsilon_3 = 1$) и интерпретируются в виде треугольных диаграмм. В качестве независимого фактора изменялось количество вяжущего в составе известково-кремнеземистой смеси (x_4).

По результатам натурного эксперимента рассчитаны четырехфакторные экспериментально-статистические модели, которые описывают изменение этих показателей под влиянием перечисленных факторов. Закономерность влияния состава вяжущего и смеси на изменение объемных расширений описывает экспериментально-статистическая модель (1). Аналогичные модели рассчитаны для изменения усадки и сроков схватывания.

В результате анализа экспериментально-статистических моделей установлено, что величина объемных расширений зависит как от состава вяжущего, так и от содержания мелкозернистого заполнителя [9]. С повышением содержания заполнителя величина объемных расширений снижается с 1,50 до 0,02 мм/м. А при равных количествах трепела и песка по 38 % в вяжущем объемные изменения в дисперсных системах на чистом песке в 1,5 раза ниже, чем с трепелом, однако минимальными значениями объемных расширений z = 0,02 мм/м характеризуются системы, которые содержат песок и трепел в равных количествах.

По результатам моделирования подобраны составы, которые обеспечивают минимальные значения деформаций расширения на этапе предварительного выдерживания в н.у. и усадки на стадии ТВО (рис. 1).

а)

$$z = \begin{bmatrix} 3{,}398\upsilon_1 & -5{,}328\upsilon_1\upsilon_2 \\ +0{,}847\upsilon_2 & +3{,}618\upsilon_1\upsilon \\ +0{,}597\upsilon_3 & +1{,}607\upsilon_2\upsilon_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -0{,}511\upsilon_1 x_4 & +0{,}242x^2_4 \\ \pm 0\upsilon_2 x_4 & \\ +1{,}845\upsilon_3 x_4 & \end{bmatrix} \quad (1)$$

б)

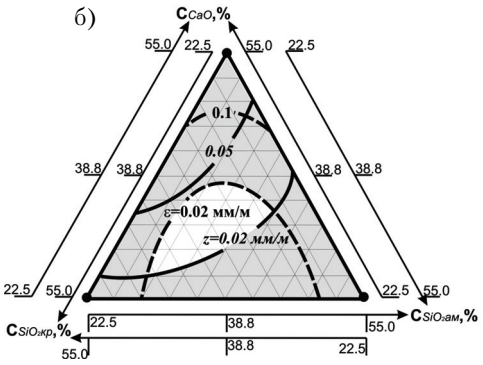


Рисунок 1 – Экспериментально-статистическая модель изменения объемных расширений z под влиянием составов вяжущего и смеси – (а); оптимальные составы вяжущего, обеспечивающие получение малоусадочных известково-кремнеземистых композитов (область не заштрихована) – (б).

Известно, что при одинаковом водосодержании расширяющихся и обычных бетонов относительные значения усадки в них одинаковы по величине. Поэтому в известково-кремнеземистых смесях, которые способны расширяться, деструкционные процессы усадки, которые свойственны обычным бетонам, также протекают, но в увеличенном объеме смеси. В данном случае гидроактивация известково-кремнеземистой смеси сопровождается снижением ее водосодержания с В/Т = 0,44 до В/Т = 0,33, что, в свою очередь, обеспечивает формирование структуры с минимальной величиной остаточных деформаций. Причем минимальное значение усадки ε = 0,02 мм/м соответствует составам с максимальной величиной объемного расширения z = 0,1 % (рис. 1б), в данной области остаточные деформации (разница величин расширения и усадки) Δε→0. На основе проведенных исследований установлены оптимальные составы, которые обеспечивают минимальную величину остаточных деформаций (ε <<0,02 мм/м): соотношение в вяжущем кристаллического $SiO_{2кр}$ и аморфного $SiO_{2акт}$ = 1:1, с коэффициентом раздвижки зерен КРЗ = 0,35. Содержание добавки $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ = 4 %. Для данных композитов прочность при сжатии изменяется от 9,5 до 21,0 МПа. Величина коэффициента корреляции свидетельствует о тесной корреляционной связи прочности с деформациями расширения и усадки $r\{R_{сж}; z\}$ = +0,97, $r\{R_{сж}; \varepsilon\}$ = -0,98 в данной области эксперимента.

Промежуточный этап оптимизации проведен с учетом влияния на свойства длительности предварительного выдерживания в нормальных условиях с целью регулирования разнонаправленных градиентов деформационных процессов. В эксперименте (план 2) варьировались длительность предварительного выдерживания $\tau_{п.в.}$ и удельная поверхность одного из компонентов вяжущего (трепела) υ_1 – $S_{тр1}$ = 350 м²/кг, υ_2 – $S_{тр2}$ = 425 м²/кг, υ_3 – $S_{тр3}$ = 500 м²/кг. Установлено, что влияние данных факторов способствует: повышению прочности более чем в 2 раза (рис. 2); повышению прочности на растяжение при изгибе – в 1,25 раза; повышению трещиностойкости в 1,5 раза; увеличивает водостойкость с $k_р$ = 0,8 до $k_р$ = 0,9; модуль упругости изменяется в диапазоне E = (37–42)·10³ МПа. При этом отмечено улучшение структурных параметров: замедляется кинетика водопоглощения, снижается общее водопоглощение с $W_о$ = 7–8 % до $W_о$ = 4–5 %.

Предварительное выдерживания в н.у. не допускает разогрева твердеющей смеси выше 40 °С и интенсивного испарения воды. Длительность предварительного выдерживания, как технологический этап, позволяет разделить во времени полностью или с частичным наложением деформации расширения и усадки, которые характеризуются разнонаправленными в пространстве градиентами. Этап предварительного выдерживания в н.у. для известково-кремнеземистых смесей является важной технологической операцией, которая не нуждается в дополнительных материальных затратах, обусловливает формирование структуры с минимальными значениями остаточных деформаций и способствует повышению деструктивной стойкости композитов.

Заключительный этап оптимизации составов смеси проведен с учетам трещиностойкости, так как известно, что с деформациями усадки-набухания тесно связана трещиностойкость. Основная причина появления трещин при усадке-набухании композитов – это возникновение в нем общих и локальных деформаций растяжения, превышающих предельную растяжимость данного материала [10, 11].

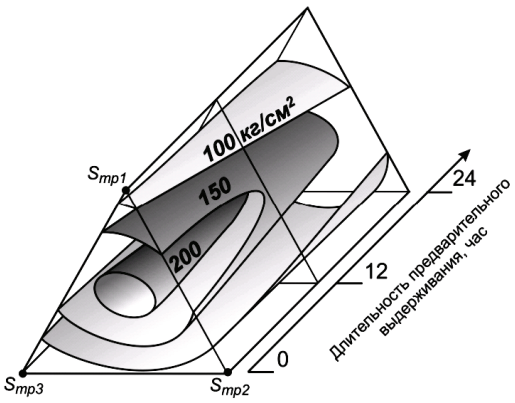


Рисунок 2 – Изменение $R_{сж}$ под влиянием длительности предварительного выдерживания в н.у. и удельной поверхности трепела $S_{тр}$.

В эксперименте, поставленном по шестифакторному двадцатичетырехточечному D-оптимальному плану (3), варьировались следующие факторы: удельная поверхность трепела υ_1 – $S_{тр1}$ = 350 м²/кг, υ_2 – $S_{тр2}$ = 425 м²/кг, υ_3 – $S_{тр3}$ = 500 м²/кг, условия твердения: длительность предварительного выдерживания в н.у. x_4 – $\tau_{п.в.}$ = (6 ± 6) часов, длительность ТВО при Т = 85 °С x_5 – $\tau_{ТВО}$ = (10 ± 4) часов и содержание добавки гипса x_6 – $C_г$ = (2,5 ± 2,5) %.

На основе рассчитанных экспериментально-статистических моделей установлены закономерности изменения трещиностойкости, которая характеризовалась коэффициентом интенсивности напряжений k_{Ic} [12], под влиянием удельной поверхности минеральной добавки, условий твердения и режимов ТВО [1, 13]. Также получены зависимости изменения критического коэффициента интенсивности напряжения k_{Ic} от вида инициирования трещины [14] (рис. 3).

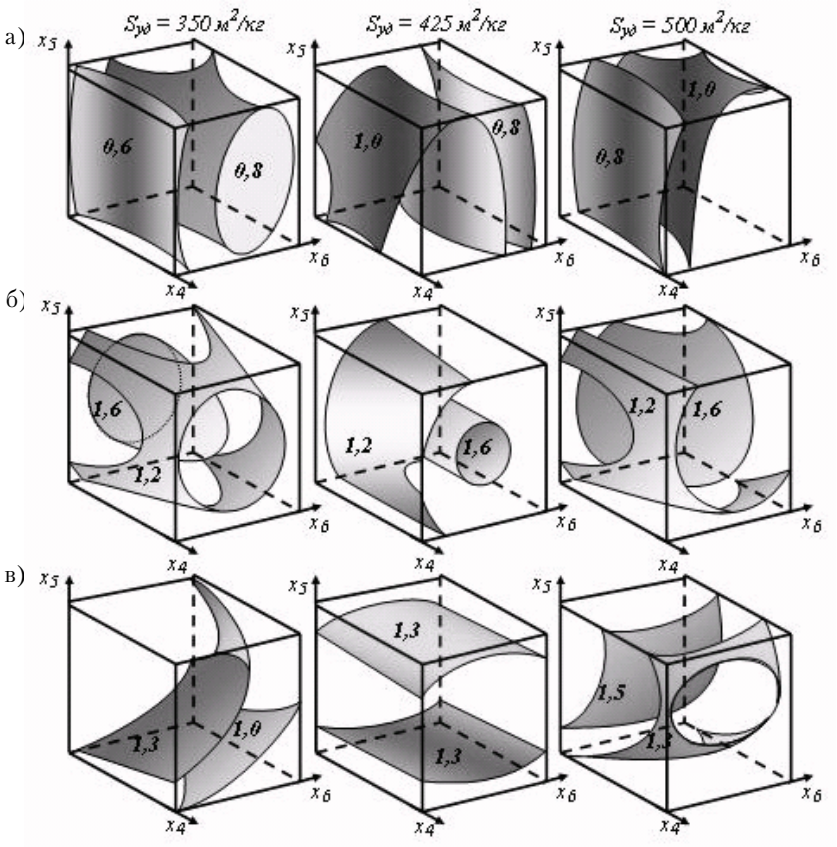


Рисунок 3 – Изменение коэффициента интенсивности напряжений с распиленной $k_{1c}^{р}$ (а) и заложенной $k_{1c}^{з}$ (б) трещинами и их отношение $k_{1c}^{з}/k_{1c}^{р}$ (в) для составов с фиксированной величиной удельной поверхности минеральной добавки.

Отношение величин критических коэффициентов интенсивности напряжения k_{Ic} с заложенной и распыленной трещинами отличается в 1,9 раза в зависимости от влияющих факторов, что связано с перераспределением напряжений при разных вариантах инициирования трещин. Наибольшая разница получена на смеси мелкой ($S_{уд}$ = 350 м^2/кг) и крупной ($S_{уд}$= 500 м^2/кг) фракции минеральной добавки.

Многокритериальная оптимизационная задача заключается в следующем: получить рядовые и лицевые стеновые материалы заданных марок по прочности с учетом трещиностойкости. В результате оптимизации рекомендованы составы: для стеновых лицевых изделий, которые обеспечивают следующие уровни критериев качества – В10 и В12.5, ρ = 1 550–1 650 кг/м^3, F35, k_{Ic} =1,5 МПа·м$^{-0.5}$; для стеновых рядовых изделий, которые обеспечивают следующие уровни критериев качества – В15 и В17.5, ρ = 1 450 – 1 550 кг/м^3, F25; k_{Ic} = 1,5 МПа·м$^{-0.5}$.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подтверждена эффективность использования активации мелкозернистого заполнителя совместно с известково-кремнеземистым вяжущим для получения строительных композитов и изделий на их основе. Установлено, что управление процессами формирования структуры путем направленного регулирования относительной величины объемных изменений, свойственных высокоподвижным смесям, содержащих как компонент вяжущего негашеную известь, обеспечит повышение деструктивной стойкости и эффективности известково-кремнеземистых композитов.

2. Проанализировано изменение вязкости известково-кремнеземистого вяжущего и смеси на его основе в процессе активации. Установлено, что вязкость известково-кремнеземистого вяжущего в процессе активации может быть снижена в 2–3 раза без изменения его водопотребности в зависимости от состава. Введение мелкозернистого заполнителя повышает эффективную вязкость смеси в 2,0–2,5 раза, однако в процессе активации ее с мелкозернистым заполнителем эффективная вязкость снижается более чем в 3 раза и достигает вязкости неактивированной суспензии вяжущего, а введение минеральной добавки приводит к повышению эффективной вязкости смеси не более чем на 10 %.

3. Оценена величина относительного изменения объема силикатобетонной смеси на основе известково-кремнеземистого вяжущего, приготовленного с использованием молотой негашеной извести под влиянием содержания мелкозернистого заполнителя и условий твердения. Установлено, что с повышением содержания заполнителя величина объемных расширений снижается с 1,50 до 0,02 мм/м. А при равном соотношении трепела и песка по 38 % в вяжущем объемные изменения в дисперсных системах на чистом песке в 1,5 раза ниже, чем с трепелом, однако минимальными значениями объемных расширений z = 0,02 мм/м характеризуются системы, которые содержат кварцевый песок и трепел в равных количествах.

4. Показано, что этап предварительного выдерживания для активированных известково-кремнеземистых композитов является важной технологической операцией. Оптимизация продолжительности предварительного выдерживания изделий способствует получению композитов с высокими физико-механическими и деформационными свойствами: повышению прочности в 2 раза; повышению прочности на растяжение при изгибе – в 1,25 раза; повышению трещиностойкости в 1,5 раза; увеличивает водостойкость с $k_р$ = 0,8 до $k_р$ = 0,9; модуль упругости изменяется в диапазоне E = (37–42)·10^3 МПа.

5. Получены зависимости изменения критического коэффициента интенсивности напряжения k_{Ic} в зависимости от вида инициирования трещины. Отношение величин критических коэффициентов интенсивности напряжения k_{Ic} с заложенной и распыленной трещиной отличается в 1,9 раза в зависимости от влияющих факторов. Наибольшая разница получена на смеси мелкой и крупной фракции минеральной добавки.

6. Проведена оптимизация составов с учетом комплекса показателей. В результате оптимизации рекомендованы составы: для стеновых лицевых изделий, которые обеспечивают такие уровни критериев качества – $R_{сж}$ = 17 МПа (В15), ρ = 1 550–1 650 кг/м^3, F35; k_{Ic} = 1,5 МПа·м$^{-0.5}$; для стеновых рядовых изделий, которые обеспечивают такие уровни критериев качества – $R_{сж}$ = 15 МПа (В12.5), ρ = 1 450 – 1 550 кг/м^3, F25; k_{Ic} = 1,5 МПа·м$^{-0.5}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силикатные материалы неавтоклавного твердения: технология, свойства [Текст] / Е. С. Шинкевич, Е. С. Луцкин, А. А. Койчев, Г. Г. Бондаренко // Материалы международного конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008» Т. 1: Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. Кн. 2 (О-Я) / Воронеж. гос. архит.-строит. ун-т. – Воронеж : Воронеж. гос. архит.-строит. ун-т, 2008. – С. 659–667.
2. Урханова, Л. А. Силикатные материалы и изделия на основе активированных известково-кремнеземистых вяжущих композиций [Текст] : Монография / Л. А. Урханова, Л. М. Сулименко. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2007. – 312 с.
3. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов [Текст] / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 263 с.
4. Проектування і аналіз ефективності складів бетону [Текст] / О. Л. Дворкін, Л. Й. Дворкін, М. В. Горячих, В. Н. Шмигальський. – Рівне : НУВГП, 2009 – 173 с.
5. Выровой, В. Н. Композиционные строительные материалы и конструкции: структура, самоорганизация, свойства [Текст] / В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, В. Г. Суханов. – Одесса : Издательство «ТЭС», 2010. – 169 с.
6. Модифицированные бетоны в гидротехническом строительстве [Текст] / В. С. Дорофеев, А. В. Мишутин, В. Н. Выровой [и др.] // Вісник ОДАБА. – Одеса : Зовнішрекламсервіс, 2008. – № 32. – С. 124–136.
7. Возможности реализации механохимических явлений в производстве строительных силикатных композитов [Текст] / Е. С. Шинкевич, Е. С. Луцкин, Г. Г. Бондаренко, Ю. В. Доценко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2009. – Вип. № 45. – С. 98–104.
8. Ляшенко, Т. В. Методы компьютерного материаловедения при анализе взаимосвязи реологических показателей композиций [Текст] / Т. В. Ляшенко, В. А. Вознесенский // Вісник Донбаської держ. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонДАБА. – Макіївка, 2001. – Вип. 2001-1(26) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 67–74.
9. Шинкевич, Е. С. Регулирование деформационных процессов в известково-кремнеземистых композитах [Текст] / Е. С. Шинкевич, Е. С. Луцкин, Г. Г. Бондаренко // Вестник гражданских инженеров. – 2010. – № 1(22). – С. 122–126.
10. Повышение трещиностойкости и водостойкости легких бетонов для ограждающих конструкций [Текст] / Г. И. Горчаков, Л. П. Ориентлихер, И. И. Лифанов, Э. И. Мурадов. – М. : Стройиздат, 1971. – 158 с.
11. Панасюк, В. В. Предельное равновесие хрупких тел с трещинами [Текст] / В. В. Панасюк. – К. : Наукова думка, 1968. – 246 с.
12. Зайцев, Ю. В. Новое в строительной науке: по материалам I Всесоюзной и I Международной конференций по механике разрушения бетона [Текст] / Ю. В. Зайцев. – М. : Знание, 1986. – 64 с.
13. Влияние удельной поверхности минеральной добавки на трещиностойкость силикатных неавтоклавных материалов [Текст] / Е. С. Шинкевич, Е. С. Луцкин, Г. Г. Бондаренко, А. А. Койчев // Совершенствование качества строительных материалов (модели, составы, свойства, эксплуатационная стойкость) : Межд. сборн. науч. трудов / Ответственный редактор А. П. Пичугин. – Новосибирск : Новосиб. гос. аграрн. университет, 2005. – С. 69–73.
14. Панасюк, В. В. Оценка трещиностойкости цементного бетона по вязкости разрушения [Текст] / В. В. Панасюк, Л. Т. Бередницкий, В. М. Чубриков // Бетон и железобетон. – 1981. – № 2. – С. 19–20.

Получено 11.11.2011

О. С. ШИНКЕВИЧ, Є. С. ЛУЦКИН, А. Б. ТИМНЯК

ОПТИМІЗАЦІЯ СПОЛУК В'ЯЖУЧОГО, СУМІШІ ТА УМОВ ТВЕРДІННЯ КОМПЛЕКСНО АКТИВОВАНИХ ВАПНЯНО-КРЕМНЕЗЕМИСТИХ КОМПОЗИТІВ

Одеська державна академія будівництва і архітектури

Проаналізовані можливості спрямованого регулювання величини залишкових змін об'єму високорухливих комплексно активованих сумішей шляхом оптимізації сполук в'яжучого, суміші та умов твердення. Експериментально підтверджено ефективність використання активації дрібнозернистого заповнювача разом з вапняно-кремнеземистим в'яжучим для отримання будівельних композитів і виробів на їх основі. Проаналізовано зміну в'язкості вапняно-кремнеземистого в'яжучого і суміші на його основі в процесі активації. Оцінена величина відносної зміни об'єму силікатобетонної суміші під впливом вмісту дрібнозернистого заповнювача і умов твердення. Показано, що етап попереднього витримування для активованих вапняно-кремнеземистих композитів є важливою технологічною операцією. Отримані залежності зміни критичного коефіцієнта інтенсивності напруги залежно від виду ініціювання тріщини. Надано результати оптимізації сполук з урахуванням комплексу показників.

деформації усадки, деформації набрякання, тріщиностійкість, вапняно-кремнеземисті композити, експериментально-статистичне моделювання, активація, оптимізація

OLENA SHYNKEVYCH, YEVGEN LUTSKIN, ANDREY TYMNYAK

OPTIMIZATION OF COMPOSITIONS ASTRINGENT, MIXTURE AND TERMS OF HARDENING OF THE COMPLEX ACTIVATED LIME – SILICA COMPOS

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Possibilities of the directed adjusting of size of remaining changes of volume of the high mobile complex activated mixtures have been analysed by optimization of compositions of astringent, mixture and terms of hardening. Efficiency of the use of activating of shallow grainy filler is experimentally confirmed jointly with a lime – silica astringent for the receipt of build compos and products on their basis. A change viscidity of lime – silica astringent and mix on its basis in the process of activating have been analysed. The size of relative change of volume silicate concrete mixture under influence of maintenance of small grained filler and terms of hardening. It has been given that the stage of preliminary self-control for the activated lime – silica compos is an important process step. Dependences of change of critical coefficient of intensity of tension depending on the type of initiation of crack have been taken out. The results of optimization of compositions taking into account the complex of pokazateley have been given.

deformations of shrinkage loss, deformations of swelling, a crack, lime – silica compos, experimental – statistical design, activating, optimization

Шинкевич Олена Святославівна – доктор технічних наук, завідувач кафедри процесів і апаратів в технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземних композитів неавтоклавного тверднення на основі ресурсо- і енергоощадних технологій.

Луцкин Євген Сергійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри проектування, будівництва і експлуатації автомобільних доріг Одеської державної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз взаємозв'язку між характеристиками структури і властивостями з використанням методів комп'ютерного матеріалознавства.

Тимняк Андрій Богданович – аспірант кафедри процесів і апаратів в технології будівельних матеріалів Одеської державної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: направлене регулювання властивостей комірчастих композитів на основі вапняного кремнеземного терпкого.

Шинкевич Елена Святославовна – доктор технических наук, заведующий кафедрой процессов и аппаратов 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.

Тымняк Андрей Богданович – аспирант кафедры процессов и аппаратов в технологии строительных материалов Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: направленное регулирование свойств ячеистых композитов на основе известкового кремнеземистого вяжущего.

Olena Shynkevych – DSc (Eng), Head of the Department of Processes and Devices in Technology of Building Materials, 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.

Yevgen Lutskin – PhD (Eng), the senior lecturer, Department of Designing, Civil Engineering and Operation of Motorroads, 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.

Andrey Tymnyak – the postgraduate student; Department of Processes and Devices in Technology of Building Materials, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: directed adjusting of properties of cellular composites on the basis of lime silica astringent.

УДК 625.7.06

М. К. ПАКТЕР, В. И. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, Д. В. ГУЛЯК, Н. С. КОННОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ. III. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ

Эта статья является последней из серии публикаций о разработке химических и физико-химических способов получения аналогов нефтяных битумов из твердых горючих ископаемых (ТГИ) и, прежде всего, дорожных органических вяжущих (ДОВ). В статье анализируются перспективы использования термического растворения и ожижения низкометаморфизованных углей для получения ДОВ или сырья для них. Показаны широкие возможности этих процессов и приведены подтверждения их перспективности на основании имеющихся публикаций и исследований авторов. В то же время, опираясь на современные представления о строении углей и их реакционной способности, показано, что возможности углехимии в области разработки и получения полноценных аналогов нефтяных битумов не исчерпываются упомянутыми процессами термического растворения и ожижения. Учитывая, что анализируемая проблема является лишь частью более широкой и значимой проблемы «жидкие углеводородные топлива и углеводороды из угля», авторы надеются на новые исследования, идеи и промышленную реализацию перспективных направлений «ДОВ из ТГИ».

дорожные органические вяжущие, нефтяной битум, каменноугольный дорожный деготь, углемаслянные вяжущие вещества, термическое растворение углей, ожижение углей, термопластификация углей, деструктивная гидрогенизация углей, твердые горючие ископаемые

Посвящается светлой памяти
Дубровской Д. П., создателю и руководителю
Центральной исследовательской лаборатории при
Макеевском коксохимзаводе

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих публикациях рассмотрены перспективы получения дорожных органических вяжущих веществ (ДОВ) из твердых горючих ископаемых (ТГИ) на базе освоенных промышленностью процессов их переработки – коксования [1] и полукоксования [2].

В данном сообщении анализируются перспективы получения ДОВ с использованием нетрадиционных для промышленной углехимии методов – ожижения, растворения и пластификации углей.

Процессы получения жидких топлив из углей начали разрабатываться в конце XIX в., когда уголь был основным источником энергии. Гидрогенизацию угля начали осуществлять с 1869 г., когда Бертло установил, что восстановлением уголь может быть превращен в нефтеподобные продукты [3].

Однако, несмотря на фундаментальные исследования и несомненные достижения в этой области [3–5], очевидную связь проблем производства жидких топлив и химикатов из угля [6–8], это направление углехимии до сих пор не получило промышленного развития.

Но использовать достижения в этой области для производства «ДОВ из угля» вполне реально и перспективно, поскольку техническая реализация в этом случае может быть гораздо проще и экономичнее вследствие значительно менее жестких требований к конечному продукту. В ряде случаев это могут быть несложные приемы, аналогичные растворению и термопластификации углей [5, 10]. В

© М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, Д. В. Гуляк, Н. С. Коннов, 2012

СССР такие работы были начаты впервые в Центральной исследовательской лаборатории при Макеевском коксохимическом заводе.

В последние годы заслуживающие внимание результаты по модификации ДОВ мелкодисперсными углями получены в работах [9, 11]. Однако и это направление не получило должного развития из-за токсичности (и даже канцерогенности) каменноугольных дорожных вяжущих веществ, что привело к существенному сокращению их использования. Такой подход нуждается в пересмотре, поскольку известны приемы снижения канцерогенности коксохимических продуктов [1, 12, 13].

1. СТРУКТУРА УГЛЕЙ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Современные углехимические подходы опираются на представлении об органической массе углей (ОМУ) в виде нерегулярного полимера, состоящего из ароматических фрагментов, связанных между собой гетероатомами и углеводородными группами, что приводит к трехмерной пространственной структуре [14].

Наличие в такой структуре межмолекулярных взаимодействий (ММВ), в т. ч. водородных, сорбционных и ван-дер-ваальсовых [15], объясняет широкий диапазон растворимости углей. В связи с этим возникло представление о «непрерывности связи в веществе углей» [15].

С возрастанием степени метаморфизма уменьшается отношение Н/С и возрастает содержание ароматического углерода в углях, изменяются состав и содержание функциональных групп (метоксильные, карбоксильные, карбонильные, фенольные гидроксилы) [3].

Следовательно, получение ДОВ на основе ОМУ должно осуществляться с учетом вышеприведенных представлений.

К перспективным химическим процессам получения сырья для ДОВ на основе ОМУ могут быть отнесены следующие [16]: сольволиз, алкилирование, термохимические превращения.

Сольволиз связан с гетеролитическим разрывом углерод – углеродных связей, т. е. приводит к деполимеризации (декструкции) ОМУ и ожижению углей. Сольволиз происходит при повышенной температуре под действием растворителей (ароматические, гидроароматические, нафтеновые углеводороды), водно-спиртовых растворов щелочей и в других вариантах термо-гидролитической деструкции.

Реакции сольволиза ОМУ способствуют процессы алкилирования, восстановления и окисления.

Бурые угли сравнительно легко ожижаются 1 н. щелочью (150–230 °С/6 ч). Это делает перспективным подземное ожижение ТГИ закачкой в пласт горячих водных растворов щелочей и совмещение его с процессом газификации (2% раствор Na_2CO_3 при 340 °С с дозированием кислорода [16] или с добычей сланцевого газа).

Интересен процесс сольволиза угля нефтебитумом при 460 °С [17]: получено 5 % газа, 23–30 % синтетической нефти, 35–40 % пека и 30 % остатка (отделяется седиментацией).

Ожижение угля с получением растворимых продуктов (т. н. «угольных жидкостей») подробно рассмотрено в монографии [3]. В частности, рассмотрен процесс SRC (Solvent Refined Coals – очищенный растворителем уголь). Продукт SRC получают при нагревании угля в присутствии растворителя – донора водорода. Состав, молекулярная масса и свойства продукта SRC могут регулироваться в широких пределах.

К этой же области сольволиза можно отнести процессы экстракции ОМУ растворителями в сверхкритическом состоянии (газ, ароматические и другие углеводороды). Сжатый растворитель за счет сольватации способствует термодеструкции ОМУ [18]. Показана перспективность конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах [19, 20]: степень конверсии ОМУ в зависимости от условий эксперимента достигала 44...87 %, а групповой состав твердых смолистых веществ оказался следующим, масс. %: масла 11,5; смолы 51,1; асфальтены 17,0; карбоиды 20,4. Согласно ИК-спектрам смолы и асфальтены состоят из одинаковых структурных фрагментов. Усредненная молекула смол имеет молекулярную массу М = 300 а.е.м. и содержит примерно 10 ароматических и алифатических атомов углерода.

Алкилирование ОМУ с целью деструкции в присутствии кислот Льюиса описано достаточно подробно [16]. В качестве катализаторов применяют хлорид алюминия, галогенводороды, трифторид бора, *n*-толуолсульфокислоту.

При кипячении углей с фенолом в растворимое состояние переходит 20 % ОМУ, в присутствии BF_3 – около 60 %, а при ступенчатой деполимеризации в присутствии n-толуолсульфокислоты до 90 %.

Для повышения растворимости каменных углей до 40 % и более алкилирование проводят алкилхлоридами ($AlCl_3$ / 50 °С) или олефинами (HF и BF_3 / 80 °С). Лучшие результаты по растворению угля получены при ацилировании ОМУ хлорангидридами высших жирных кислот ($AlCl_3$ / 50 °С, молекулярная масса экстрактов М ≈ 3000 а.е.м.).

Кислоты Льюиса с пониженной активностью (типа $ZnCl_2$) могут использоваться для снижения температуры деструкции ОМУ и стабилизации продуктов реакции (пластического состояния).

Исходя из представлений о строении ОМУ как ассоциата олигомерного типа, молекулярные взаимодействия в котором осуществляются за счет термодинамически различных по прочности донорно-акцепторных связей (типа водородной) и комплексов с переносом заряда, авторы работы [21, с. 56–71] сформулировали подходы к разрушению угольного асоциата направленным воздействием на донорную или акцепторную часть ОМУ окислителями и восстановителями или конкурентно сольватирующими растворителями.

Практически полного растворения ОМУ можно достичь при восстановительном алкилировании [22].

В табл. 1 представлены характеристики экстрактов угля марки Г Т (89,61 % С; 5,1 % Н), отличающиеся способом восстановительного алкилирования.

Таблица 1 – Характеристика экстракта этилированного угля марки Г [21, с. 63]

Метод обработки ОМУ щелочным металлом	Молекулярная масса экстракта (калибровка по нафталину)		Выход экстракта, % к ОМУ	
	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	в бензоле	в диметилацетамиде
1. В растворе с участием электронного переносчика (нафталин)	1 156	3 340	86,3	54,6
2. Нагреванием в апротонном растворителе	1 331	2 572	51,7	51,8
3. Сплавлением	1 285	3 348	17,3	19,1

Различие в выходе экстрактов в неполярном (бензоле) и полярном (диметилацетамиде) растворителях (табл. 1) свидетельствует о близости экстрактов к полимерным полиалкилароматическим соединениям типа полистирола.

Это свидетельствует о возможности получения на базе ОМУ аналогов стирольных сополимеров, которые широко используются для модификации дорожных битумов [23, 24] и каменноугольных вяжущих [9].

Авторы работы [20] отмечают, что содержание неполярных высокомолекулярных продуктов в экстрактах восстановительного алкилирования ОМУ возрастает с ростом степени метаморфизма угля: в углях марок Д и Г преобладают полярные компоненты, а для углей марок Ж и более метаморфизованных при алкилировании существенно возрастает доля неполярных соединений. Как видно из табл. 1, соотношение полярных и неполярных компонентов в восстановленных углях можно регулировать выбором метода обработки ОМУ.

Термохимические превращения ОМУ определяют наиболее значимые варианты переработки ТГИ:

1) собственно, термические превращения (термодеструкция) углей под влиянием различных температур и скоростей нагрева (слоевое коксование и различные варианты полукоксования, включая высокоскоростной нагрев измельченных углей);

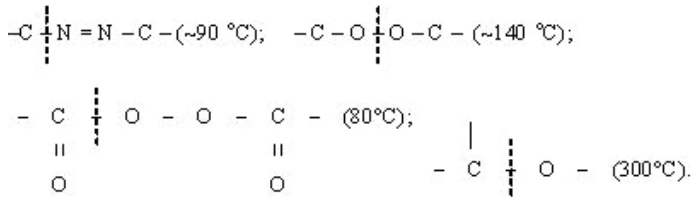
2) различные варианты сольволиза

– термические превращения в присутствии растворителей (приводящие к растворению топлив вследствие термолиза ОМУ) и химических реагентов;

– термические превращения под давлением водорода (деструктивная гидрогенизация топлив, приводящая к их ожижению и переводу в растворимое состояние).

Вариант (1) рассмотрен в предыдущих публикациях [1, 2]. К рассмотрению варианта (2) мы приступаем, отдавая себе отчет в том, что далеко не всегда можно четко разграничить эти варианты.

Согласно [25] до 300 °С деструкции подвергаются следующие химические связи:



Расщепление этих связей может привести к заметному разрушению угольных макромолекул, не затрагивая углеродного скелета, а с учетом почти полного ослабления межмолекулярных взаимодействий это приводит к переходу ОМУ в пластическое состояние, что должно способствовать повышению растворимости таких термопластифицированных углей.

Так, коксующиеся угли в температурном интервале 270–550 °С находятся в пластическом состоянии [26, с. 52], а в интервале 450–470 °С – в жидкоподвижном состоянии (наименьшая вязкость пластической массы). При повышении температуры вязкость пластической массы возрастает и при температуре выше 550 °С образуется полукокс.

Данные, приведенные в табл. 2, характеризуют способность донецких углей переходить в пластическое состояние (величина спекаемости и температура начала размягчения) и их склонность к деструкции в этот период (температура начала газовыделения и температура затвердевания).

Таблица 2 – Характеристика донецких углей и их петрографических составляющих [26, с. 42]

Уголь и микро-компоненты	Истинная плотность, кг/м^3	Анализ ОМУ, %			Спекаемость по методу ИГИ, см	Температура начала газовыделения, °С	Температура начала размягчения, °С	Температура затвердения, °С
		летучие (до 550 °С)	С	Н				
Д								
рядовой	–	47,37	–	–	–	–	–	–
витрен	1 234	36,52	76,47	4,97	10,8	286	230	402
фюзен	1 410	13,69	97,78	2,85	0,0	340	–	–
споры *	1 180	65,76	–	–	–	225	–	–
Г								
рядовой	–	38,87	80,06	5,50	19,7	310	–	–
витрен	1 256	34,09	80,08	5,30	20,8	335	–	–
фюзен	1 430	15,71	89,00	3,15	0,0	380	–	–
споры *	1 220	56,30	82,60	6,90	45,9	250	–	–
ЖГ								
рядовой	–	34,33	84,28	5,18	17,9	365	372	424
витрен	1 288	32,67	83,27	5,35	19,7	395	350	420
фюзен	1,420	14,51	90,39	3,20	0,0	410	–	–
споры *	1 250	50,43	84,16	5,96	38,4	300	–	–

* Форменные элементы (споры, кутикулы и другие тельца).

Как видно из табл. 2, микрокомпоненты угля существенно различаются по способности переходить в пластическое состояние (фюзен не переходит) и склонности к деструкции.

Температурные границы пластичности для донецких углей находятся в интервале 230–402 °С (Д), 372–424 °С (ЖГ), а для российских углей – в интервале 328–410 °С (Г), 327–460 °С (Ж), 355–460 °С (К), 420–460 °С (ТС) [26, с. 95].

Согласно [27] в этот период термообработки углей можно выделить следующие стадии:

1. До 200 °С. Эта стадия характерна для малометаморфизованных углей: нет заметной деструкции основной цепи макромолекул ОМУ и не наблюдается повышение растворимости ОМУ в органических растворителях.

2. 200–350 °С: почти полное отсутствие газовыделения, но элементный состав претерпевает изменения (т. е. происходят химические превращения ОМУ).

3. Этот период характеризуется различными температурными интервалами для углей разных марок: 330–400 °С (Г) и более 400 °С (Ж, К, ОС). Наблюдается изменение агрегатного состояния ОМУ и резкое возрастание ее растворимости в органических растворителях. Преобладают реакции деструкции, но и реакции структурирования имеют место.

4. В этот период происходит значительное уменьшение массы угля (в основном, за счет выделения смолы). Жидкая пластическая масса, образовавшаяся в третьем периоде, отверждается, перестает

растворяться в органических растворителях. Т. е. идут реакции уплотнения (поликонденсации). Эта стадия заканчивается приблизительно при 480 °С (Г) и выше 500 °С (Ж, К, ОС).

Однако химизм и кинетика термохимических превращений ОМУ во многом зависят от атмосферы и технологических параметров процесса. Наиболее перспективным нам представляется процесс **деструктивной гидрогенизации** ОМУ [28].

Этот процесс включает обогащение ОМУ водородом и последующий крекинг под давлением водорода при нагревании в присутствии катализатора и растворителя.

На первой стадии происходит диспергирование ОМУ в растворителе, а затем полученный «угольный раствор» подвергают гидрогенизации (аналогично гидрогенизации тяжелых нефтепродуктов).

Большое значение для процесса деструктивной гидрогенизации и его технологического оформления имеет характер органической массы исходного угля. Сапропелитовые образования предпочтительней гумусовых, поскольку легко деполимеризуются при 380–400 °С, а полученный раствор хорошо гидрируется при 430 °С. Донецкий и Львовско-Волынский бассейны располагают большими запасами сапропелитовых углей (кеннели и богхеды) [7, 29].

Приведем доступные нам данные, подтверждающие перспективность рассмотренных выше направлений получения ДОВ или сырья для них конверсией ископаемых углей.

2. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕМАСЛЯНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Это наиболее простой и доступный путь получения ДОВ из ТГИ. Прообразом такого подхода мы считаем получение и применение углемасляного пека (УМП) [30, с. 391] – продукта взаимодействия каменных углей и растворителя. В качестве растворителя используются высококипящие фракции каменноугольной смолы: антраценовая и пековые дистилляты.

Для получения УМП используют уголь, измельченный до зерен, не более 3 мм и высушенный до содержания влаги 1...2 %. Растворитель обезвоживают и нагревают до 350–370 °С. Взаимодействие угля с растворителем проводят при 360–380 °С в течение 2,5–3,0 ч. Соотношение уголь : растворитель (массовые части) 32:68 (для углей марок Г, Ж, К) и 23:17 (для углей ОС).

В табл. 3 приведены показатели качества УМП [30]. Он отличается от каменноугольного пека меньшей хрупкостью, более высокой эластичностью, но представляет собой менее гомогенную систему.

Таблица 3 – Свойства углемасляного пека [30]

Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ (при 550 °С), %	Содержание α-фракции, %
65–85	71–75	29–38
85–110	66–71	33–37

Если считать, что α-фракция – мелкодисперсная не перешедшая в раствор часть ОМУ, то, сопоставляя содержание α-фракции в УМП (табл. 3) и температуру ее размягчения ($T_р$) с аналогичными данными для дорожных битумов [31], приходим к выводу, что $T_р$ УМП определяется содержанием дисперсной фазы (как и в битуме).

Отсюда следует вывод о возможности направленного регулирования $T_р$ в УМП и аналогичных системах путем регулирования количества диспергированного угля (α-фракции).

Как следует из вышеприведенной технологии, совмещение угля с растворителем осуществляется при температурах, соответствующих интервалу пластичности, а такой термопластифицированный уголь легче переходит в растворимое и дисперсное состояние.

Следовательно, на этом принципе может быть построено получение **углемасляных вяжущих веществ** (УМВ). Такой подход позволяет использовать низкометаморфизованные угли (вплоть до бурых) и различные растворители (вплоть до нефтяных гудронов и фенольной смолы [32, 33]).

Накопленный опыт работы с ДОВ свидетельствует о том, что конечной стадией получения УМВ должно стать термоокисление (как это имеет место в технологии битумов [34] и каменноугольных вяжущих [9, 29]). Термоокисление улучшит технические и экологические характеристики УМВ [1, 2], содействуя протеканию процессов термоокислительной деструкции макромолекул угля и гомогенизации вяжущего.

Приготовление и исследование УМВ показано в работе [9, 29] применительно к дорожному строительству. Поскольку в качестве растворителя использовался модифицированный углями деготь, эти вяжущие получили название **угольно-дегтевяжущих веществ** (УДВ).

Они состоят из порошка высокосмолистого угля (частицы мельче $7{,}4 \cdot 10^{-5}$ м), каменноугольного пека и каменноугольного дорожного дегтя (КДД). Порошок угля совмещают с дегтем при 260–315 °С в течение часа. Регулируя технологические режимы производства УДВ и соотношение компонентов, получают вяжущее с глубиной проникания иглы $П_{25} = (86–138) \cdot 0{,}1$ мм и растяжимостью D_{25} более 1 м.

Экспериментальные исследования дорожных смесей на УДВ показали их хорошую смачивающую способность по отношению к минеральным компонентам. Движение на дорогах с таким покрытием можно открывать раньше, чем с асфальтобетонным. Однако покрытия на основе УДВ недостаточно эластичны (образуются трещины у кромок), проявляются дефекты основания и плохое сцепление как со старым, так и с новым покрытием.

Перспективным является терморастворение молодых каменных углей (кеннелей и сапропелей) в антраценовой фракции каменноугольной смолы и получение таким образом **кеннель-антраценового вяжущего**: в антраценовую фракцию, нагретую до 300–320 °С, вводят 19 % по массе кеннельского угля, подогревают до 340–360 °С [35]. Полученное вяжущее имеет температуру размягчения $T_р = 53$ °С, температуру хрупкости $T_{хр} = -9$ °С, $D_{25} = 0{,}74$ м. Оно отличается высокой адгезией к поверхности минеральных материалов. Дорожные бетоны на таком вяжущем характеризуются прочностью при сжатии при 20 °С (R_{20}) в 1,2–1,5 раза (а при 50 °С в 1,5–1,9 раза) выше, чем R_{20} асфальтобетона. При 0 °С R_0 не превышает 10 МПа, что свидетельствует о хорошей температуроустойчивости и деформативной способности материала. Водонасыщение составляет не более 1,5 %. Эти органобетоны отличаются хорошей бензомаслостойкостью.

В рассмотренных процессах растворения малометаморфизованных и высокосмолистых углей в высококипящих растворителях коксохимического происхождения реализуются рассмотренные выше принципы термически активированного сольволиза. При температуре $T \geq 300$ °С уголь переходит в пластическое состояние вследствие деструкции внутримакромолекулярных углеводородных и эфирных цепочек и алкильных заместителей ароматических структур и гуминовых продуктов. Кислород удаляется с пирогенетической влагой. Наличие избытка водорода в каменноугольных растворителях (по отношению к углю) способствует восстановительной деполимеризации молекулярных осколков ОМУ с образованием коллоидных частиц, обладающих высоким структурирующим действием как вследствие развитой поверхности, так и вследствие процессов термолиза, способствующих растворению ОМУ, лиофилизации поверхности коллоидных частиц и структурированию образующегося вяжущего вещества.

К УМВ и УДВ по показателям качества приближается **дегтебитумные композиции** [9, с. 37–40], которые могут рассматриваться (наряду с исходными битумами [17]) как высококипящие растворители ОМУ – доноры водорода.

3. ПОЛУЧЕНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ДОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ТГИ

Этот метод применяли с 1925 г. как для бурого, так и для каменного углей с целью получения беззольного сырья для гидрирования или производства дизельного топлива [4]. Некоторые данные по экстракции каменного угля приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты экстракции каменного угля без давления (по М. И. Кузнецову) [10, с. 340]

Растворитель	Температура, °С	Количество экстракта в пересчете на горючую массу, %
Технический нафталин	228	54,4
Технический тетралин	204	14,4
Технический антрацен	306	61,4
Технический фенантрен	–	53,4
Тетралин + нафталин (1:1)	207	28,2
Крезол	176	28,2

Как видно из табл. 4, вид применяемого растворителя имеет большое значение. При экстракции бурого угля под давлением смесью крезола с тетралином (соотношение уголь : растворитель = 1:5 по массе) выход экстракта увеличивается от 55 % (275 °С) до 92 % (при 400 °С). Максимальная температура зависит от качества угля.

Высокая скорость растворения наблюдается лишь для первого часа, а затем быстро уменьшается. Считают, что крезолы играют не только роль растворителя, но и взаимодействуют химически с угольным веществом [10].

Предполагают, что органические растворители диспергируют угольное вещество до коллоидного состояния, переводя его в гель в результате пептизации.

Температура начала разложения бурого угля в процессе экстракции составляет около 280 °С (интенсивное выделение метана), каменного – около 360 °С. С увеличением давления эта температура повышается.

Максимальный выход экстракта для исследованного бурого и каменного углей был достигнут при 390–405 °С. Галогениды этана, этилена, хлорбензол, хлороформ и др., а также газообразные олефины способствуют экстракции.

Как следует из табл. 4 и приведенных при ее обсуждении данных, для проведения процесса экстракции угля растворителями также целесообразно использовать эффект термопластификации, т. е. применять температуры, обеспечивающие перевод угля в пластическое состояние.

Данные табл. 4 неплохо коррелируют с данными табл. 3: в антраценовый раствор переходит 61,4 % угля от исходной ОМУ при 306 °С (табл. 4), а в антраценовой фракции (табл. 3) при 360–380 °С «растворяется» (диспергируется в виде α-фракции) от 100 % угля (Г, Ж, К) до $(23 + 17) \cdot 0{,}37 / 23 \cdot 100 = 64$ % угля (ОС).

Если считать характер растворения (соотношение между истинно и коллоидно растворенной частью ОМУ) одинаковым, то в антраценовых экстрактах также могут быть получены температуры размягчения, аналогичные данным табл. 3.

Т. е., подбирая растворитель и условия экстракции, из углей можно выделить нужные сырьевые компоненты для ДОВ.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ ОЖИЖЕНИЕМ УГЛЕЙ

Это наиболее сложный и в то же время наиболее квалифицированный и перспективный путь получения ДОВ из ТГИ.

Начало этим работам положил Бертло в 1869 г., а спустя ~ 50 лет Бергиус запатентовал гидроэкстракционный процесс, проводимый при повышенных давлениях и температурах. Во время второй мировой войны в Германии каталитической гидрогенизацией под давлением водорода (60–70 МПа и ~ 475 °С) перерабатывали до 9 тысяч тонн угля в сутки [3].

Гидрирование ОМУ (деструктивное, легкое) приближает состав угольного вещества к сырью нефтяного происхождения [3, 10, 28], как это видно из табл. 5, переводя ОМУ углей в жидкие и растворимые в органических растворителях продукты **ожижения** (т. н. **«угольные жидкости»**).

В начальной стадии гидрирования параллельно ему протекают процессы экстракции под давлением. Процесс гидрирования весьма сложен и может включать процессы гидросольватации, гидрогенолиза, гидроалкилирования, гидрирования и гидрокрекинга, которые вызывают разрыв связей, удаление кислорода, серы, азота, отрыв боковых цепей, раскрытие гетероциклов и т. д. Получаемые на этой стадии продукты делятся на жидкие (преимущественно нафтены и алкиларомaтические соединения), поликонденсат и непрореагированный остаток (уголь и минеральные компоненты).

Так, гидрирование каменного угля по методу фирмы «Копперс» (35 МПа, 490 °С в присутствии $FeSO_4$) позволяет достичь степени превращения ОМУ 75 %. Полученные нейтральные масла и пек содержат больше водорода, чем аналогичные фракции высокотемпературной каменноугольной смолы.

Мягкое (легкое) **гидрирование** углей (табл. 5) способствует улучшению их спекаемости, а следовательно, повышению выхода экстрагируемых веществ (угольных битумов), что связано с увеличением характерных показателей коксуемости (толщина пластического слоя и усадка). Для осуществления гидрирования возможно использование коксового газа (50–70 % водорода) с добавкой 10–20 % воды (интенсифицирует гидрирование ОМУ). Оптимальная температура гидрирования 380–400 °С.

Перспективно гидрирование в «короне» электрических разрядов измельченного угля и масла при низких давлениях за счет образования атомарного водорода и радикалов [10].

Процесс ожижения и выбор соответствующих технологических параметров зависит от степени метаморфизма углей. В табл. 6 приведены характеристики ТГИ различной степени метаморфизма (возрастание показано стрелками) [3].

Как видно из табл. 6, предпочтительно осуществлять ожижение битуминозных углей, ОМУ которых содержит относительно устойчивые молекулярные единицы (УЕ) с $M_{УЕ}$ = 491, представленные фрагментом из 30 атомов углерода, который содержит 2,3 фрагмента ароматических ядер (из 10 атомов углерода каждый) и почти одну фенольную и одну эфирную группы.

Таблица 5 – Изменение свойств каменного угля в процессе гидрирования [10, с. 345]

Свойства	Исходный уголь	Степень гидрирования		
		I	II	III
Выход летучих веществ, $V^г$, %	39,55	36,65	32,30	32,78
Спекаемость, %				
– при 500 °С	0	0	50,0	69,7
– по Рогу при 850 °С	0	0	17,9	18,3
Пластические свойства по Гизелеру				
T_n, °С	–	–	355	240
T_{max}, °С	–	–	425	416
T_k, °С	–	–	491	503
Содержание, %				
– углерода	79,85	85,86	89,74	91,12
– водорода	4,49	4,62	4,82	4,70
Бензольный экстрат:				
– % (в пересчете на ОМУ)	3,8	12,2	22,7	30,8
– $T_р$, °С (температура размягчения)	56	29	32	33
Твердые битумы:				
– %	–	5,2	9,6	11,3
– $T_р$, °С		40	80	100
Жидкие битумы, %	–	7,0	13,1	19,5
Условия гидрирования:				
– нач. давление водорода, МПа	–	8	10	10
– макс. т-ра, $T_м$, °С	–	390	400	400
– время реакции при $T_м$, ч	–	2	42	2
– макс. давление, МПа	–	21,2	27,8	29,8
– расход водорода на ОМУ, %	–	0,24	1,30	1,63
Характер угля после гидрирования		частично расплавлен	расплен, губчатый	однородно расплен
Характер кокса из гидрированного угля	порошок	порошок	спекшийся	оч. хор. спекшийся
Прочность кокса, МПа	0	0	-	2,18

В процессе ожижения из битуминозных и суббитуминозных углей были получены «угольные жидкости», приближающиеся по структуре и молекулярной массе к групповым составляющим гудронов и нефтебитумов [3].

В последние годы разработано много процессов превращения ТГИ (углей, лигнитов, торфа) в жидкие топлива. Подробно они описаны в монографиях [3, 28]. Из них для получения ДОВ из ТГИ важны процессы прямого ожижения угля: SRC-I и SRC-II, Exxon Donor Solvent Process, двухстадийное ожижение CFS фирмы CONOCO, H-Coal, Института горючих ископаемых и Института высоких температур РАН и др.

В процессе SRC-I катализатор отсутствует, уголь смешивается с рециркулирующим растворителем и водородом, гидрогенизацию проводят 30–90 мин при 425 °С и 7–14 МПа. Основной продукт процесса – твердое топливо с $T_р$ = 175 °С и низким содержанием серы и золы.

Процесс SRC-II подобен SRC-I, но основной продукт – дистиллятное жидкое топливо.

В Exxon Donor Solvent Process для гидрогенизации рециркулирующего растворителя используется алюмоникельмолибденовый катализатор на носителе (Al_2O_3), который смешивается с углем. Гидрогенизацию проводят при 425–455 °С и давлении водорода 14 МПа. Основной продукт – дистиллятное топливо.

Процесс CFS фирмы CONOCO проводят в две стадии. Первую – под давлением 2,0–3,5 МПа и 370 °С, без катализатора и газообразного водорода, но в присутствии растворителя – донора водорода. Экстракт отстаивают, отделяют от непревращенного остатка и направляют на вторую стадию, где в кипящем слое алюмокобальтмолибденового катализатора проводят гидрогенизацию. Основной продукт – высококачественный бензин.

Таблица 6 – Состав ТГИ разной степени метаморфизма

Показатели	→ Торф	→ Лигнит	→ Суббитуминозный уголь	→ Битуминозной уголь	Антрацит
1. Содержание, %					
углерода	60	70	77,5	80–85	93
кислорода	35	25	–	15	3
2. Молекулярная масса устойчивой единицы ОМУ (УЕ)	–	513	461	419	–
3. Состав УЕ (кол-во атомов или групп в одной УЕ)					
C	–	30	30	30	–
H	–	28	24	22	–
O	–	7,4	4,4	1,9	–
N	–	0,5	0,5	0,4	
ароматических колец	–				
C_{10}	–	1,7	2,0	2,3	–
–COOH	–	1,5	0,6	0,0	–
–OH	–	2,8	1,8	0,9	–
–O–	–	0,8	1,1	0,9	–
=C=O	–	0,5	0,3	0,1	–
$–OCH_3$	–	0,2	0,1	0,0	
4. Теплота сгорания ОМУ, Дж/кг	25,2	27,2	–	29,4–33,6	32,5

В процессе H-Coal суспензию угля в растворителе под давлением водорода гидрируют в кипящем слое алюмокобальтмолибденового катализатора (435 °С, 18–20 МПа). Основной продукт – синтетическая нефть или котельное топливо в зависимости от условий процесса.

В табл. 7 сравниваются некоторые из описанных процессов ожижения угля. Как видно из табл. 7 и вышеприведенного описания, разработанные технологии позволяют получить жидкие продукты с регулируемыми пределами кипения (вплоть до 520 °С), нелетучий остаток (кипящий выше 370...525 °С) и непревращенный остаток ОМУ (4,1–5,7 %).

Таблица 7 – Выход продуктов и потребление водорода в процессах ожижения угля

Показатели	H-Coal (вариант производства синтетической нефти)	SRC-II	SRC-I
Выход газообразных углеводородов (C_1–C_5), % от ОМУ	11,8	18,4	8,2
Потребление водорода, г/100 жидкого продукта	6,6	5,2	2,9
Дистиллятные продукты:			
состав	C_4 – 525 °С	C_5 – 480 °С	C_6 – 370 °С
выход, % от ОМУ	58,4	48,5	27,4
Остаточные продукты:			
пределы кипения, °С	> 525	> 480	> 370
выход	16,4	22,4	52,4
Выход непревращенного остатка, % от ОМУ	5,7	4,1	5,0

Эти компоненты продукта ожижения могут выполнять роль масел, смол и асфальтенов битума, соответственно. Т. е. подбирая исходный уголь и условия его ожижения, можно обеспечить получение продукта, аналогичного нефтяному гудрону или битуму.

При этом всегда имеется возможность преобразовать такие продукты в битум дорожный требуемого качества либо дополнительным окислением [33], либо модификацией [23, 24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставим ожидаемые параметры ДОВ, полученных растворением или ожижением углей, с таковыми для традиционных ДОВ (табл. 8): битумов нефтяных дорожных вязких (БНД) и каменноугольных дорожных дегтей (КДД).

Таблица 8 – Характеристика различных ДОВ

№ раздела статьи	Наименование продуктов превращения углей (ДОВ) и их характеристик	Значение показателей		
		для ДОВ из углей [1]	для традиционных ДОВ [36]	
			БНД	КДД
2.	Углемасляные вяжущие			
	T_p, °C	40–110	39–57	8–33 (35–38) [3]
	Содержание α–фракции, %	10–38	≤ 18 ÷ ≥ 25 [2]	14,8–20,6
	Угледегтевые вяжущие			
	Температура хрупкости, °C	86–138	40–200	270–300
	Растяжимость при 25 °C (см)	>100	3–6	0–10
	Кеннель–антраценовое вяжущие			
	T_p, °C	53	39–57	8–33 (35–56) [3]
	Температура хрупкости, °C	–9	–10…–17	–5…–20
	Растяжимость при 25 °C (см)	74	3–6	0,10
4.	Продукты гидрирования каменных углей (табл. 5), T_p, °C:			
	– бензольный экстракт	29–33	39–57	8–33 (35–56) [3]
	– твердые битумы	40–100	39–57	–
	Продукты H–Coal /SRC–II, состав, %:			
	масла (дистилляты)	58,4/48,5	< 45 ÷ > 50 [4]	69,0–81,6 [4]
	смолы (остаточные продукты)	16,4/22,4	< 24 ÷ > 36 [5]	4,0–10,3 [5]
	асфальтены (непревращенный остаток)	5,7/4,1	≤ 18 ÷ ≥ 25 [6]	14,8–20,6 [6]

[1] Оценка по данным, приведенным в соответствующем разделе статьи.
[2] Асфальтены.
[3] T_p остатка после отбора фракций до 300 °C.
[4] Масла (БНД) и γ-фракция (КДД).
[5] Смолы (БНД) и β-фракция (КДД).
[6] Асфальтены (БНД) и α-фракция (КДД).

Как видно из сравнительной таблицы 8, получение ДОВ из углей с показателями, близкими к дорожным битумам и дорожным дегтям, вполне реально, хотя в отдельных случаях может потребоваться определенная корректировка (о чем сказано выше).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. I. Коксохимическое сырье [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 22–33.
2. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. II. Смоли полукоксовання [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 26–37.
3. Уайтхерст, Д. Д. Ожижение угля [Текст] / Д. Д. Уайтхерст, Т. О. Митчелл, М. Фаркаши. – М. : Химия, 1986. – 256 с.
4. Брик, Д. В. Вугілля як сировина енергетики XX століття [Текст] / Д. В. Брик, Р. Г. Макітра, М. І. Павлюк // Углехимический журнал. – 2006. – № 1–2. – С. 44–47.
5. Пактер, М. К. Углехимия перспективный источник углеводородного топлива [Текст] / М. К. Пактер, Н. П. Скрипченко // Полимерные материалы на основе эпоксидных смол, фенольных и других олигомеров. Получение, свойства, применение : Сб. научн. тр. / УкргосНИИпластмасс. – Донецк : ДрукИНФО, 2006. – С. 110–123.
6. Цикарев, Д. А. Новые стратегии в углехимии и угольной энергетике [Текст] / Д. А. Цикарев // Кокс и химия. – 2004. – № 9. – С. 42–43.
7. Литвиненко, М. С. Химические продукты коксования углей для производства полимерных материалов [Текст] / М. С. Литвиненко, И. М. Носалевич. – Харьков : Металлургиздат, 1962. – 428 с.
8. Мяновски, А. Углеводородные топлива из угля / А. Мяновски // Углехимический журнал. – 2007. – № 6. – С. 72–78.
9. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев. – Макеевка : ДонНАСА, 1998. – 226 с.

10. Юркевич, Я. Углехимия [Текст] / Я. Юркевич, С. Росиньский. – М. : Металлургия, 1973. – 360 с.
11. Братчун, В. И. Дорожный дегтеполимербетон [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев, А. Н. Бачурин. – К. : Вища школа, 1987. – 107 с.
12. Цикарев, Д. А. Процесс получения неканцерогенных продуктов из каменноугольной смолы [Текст] / Д. А. Цикарев // Кокс и химия. – 2002. – № 6. – С. 44.
13. Сидоров, О. Ф. Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения [Текст] / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 2006. – № 6. – С. 36–40.
14. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей [Текст] / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. – М. : Недра, 1975. – 159 с.
15. Русьянова, Н. Д. Представление о структуре и свойствах углей [Текст] / Н. Д. Русьянова, В. К. Попов // Строение и свойства угля : Сб. научн. тр. / Отв. ред. С. Н. Баранов. – К. : Наукова думка, 1981. – С. 133–155.
16. Сапунов, В. А. Некоторые аспекты деструкции в процессах переработки ископаемых углей [Текст] / В. А. Сапунов, В. А. Кучеренко // Строение и свойства угля : Сб. научн. тр. / Отв. ред. С. Н. Баранов. – К. : Наукова думка, 1981. – С. 44–46.
17. Yong, Dennis A. New technique for coal liquefaction [Текст] / Dennis A. Yong // Ind. Res. Develop. – 1978. – V. 20, № 10. – P. 40–42.
18. Supercritical solvents enhance coal liquefaction [Текст] / American Chemical Society // Chem. and Eng. News. – 1978. – V. 56, № 47. – P. 28–30.
19. Превращение бурого угля под действием воды при сверхкритических параметрах [Текст] / А. А. Востриков, О. Н. Федяев, С. А. Псаров [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007. – № 5. – С. 30–40.
20. Состав продуктов динамической конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах [Текст] / О. Н. Федяев, А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007. – № 6. – С. 3–11.
21. Химические продукты из угля [Текст] / Под общ. ред. Н. С. Баранова. – К. : Наукова думка, 1983. – 116 с.
22. Исследование молекулярно-массового состава экстрактов восстановительно этилированных углей [Текст] / И. С. Носырев, Р. О. Кочканян, А. И. Кузаев, Н. С. Баранов // Докл. АН УССР. – 1978. – № 5. – С. 64–67.
23. Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови [Текст] : ДСТУ Б В.2.7-135:2007. – На заміну ТУ У В.2.7-24.1-03450778-198-2002 ; Чинний від 2008-02-01. – К. : Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2007 – 23 с.
24. Гохман, Л. М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон [Текст] : Уч. методич. пособие / Л. М. Гохман. – М. : ЗАО «ЭКОН-ИНФОМ», 2008. – 117 с.
25. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 414 с.
26. Обуховский, Я. М. Составление угольных шахт для коксования [Текст] / Я. М. Обуховский. – М. : Металлургиздат, 1957. – 327 с.
27. Бутузова, Л. Ф. О природе термохимических превращений углей [Текст] / Л. Ф. Бутузова, В. И. Саранчук // Строение и свойства угля : Сб. научн. тр. / Отв. ред. С. Н. Баранов. – К. : Наукова думка, 1981. – С. 72–91.
28. Печуро, Н. С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа [Текст] / Н. С. Печуро, В. Д. Капкин, О. Ю. Песин. – М. : Химия, 1986. – 352 с.
29. Баранов, С. М. Перспективы энергетического и химического использования углей [Текст] / С. М. Баранов // Деструкция и окисление ископаемых углей : Сборник научных трудов / Под ред. С. Н. Баранов. – К. : Наукова думка, 1979. – С. 5–28.
30. Справочник коксохимика. Т. III. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Текст] / Под ред. А. К. Шелкова. – М. : Металлургия, 1966. – 391 с.
31. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
32. Воль-Эпштейн, А. Б. Переработка смолы, получаемой в производстве фенола кумольным методом [Текст] / А. Б. Воль-Эпштейн, М. Н. Жарова, В. В. Суровцева // Хим. Промышленность. – 1962. – № 2. – С. 12–17.
33. Получение дорожных вяжущих дистилляцией и термообработкой фенольной смолы [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов [и др.] // Современные проблемы строительства 2010 : Ежегодный науч.-техн. сб. № 13 / Украинская гос. строительная корпорация «Укрстрой», Гос. акционерное общество «Строительная компания "Укрбуд"», Дочернее предприятие «Научно-исследовательский и проектный институт "Донецкий ПромсройНИИпроект"» Гос. акционерного общества «Строительная компания "Укрбуд"». – Донецк : ДП «Донецкий ПромстройНИИпроект», 2010. – С. 211–217.
34. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов [Текст] / С. А. Апостолов. – Л. : Изд. Лен. ун-та, 1988. – 168 с.
35. Вяжущее для дорожных смесей [Текст] : а. с. 306091 : Е 01 С 7/24 / Волков М. И., Пархоменко Ю. Г.; Харьковский автомобильно-дорожный институт. – № 1347712/29-33 ; заявл. 09.07.69 ; опубл. 11.06.71, Бюл. № 19. – 79 с.

Получено 14.11.2011

М. К. ПАКТЕР, В. І. БРАТЧУН, В. Л. БЕСПАЛОВ, Д. В. ГУЛЯК, М. С. КОННОВ

ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ ДОРОЖНІХ ОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН. III. ТЕРМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ І ЗРІДЖЕННЯ ВУГЛІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Ця стаття є останньою із серії публікацій з розробки хімічних і фізико-хімічних способів одержання аналогів нафтових бітумів з твердих горючих копалин (ТГК) і, насамперед, дорожніх органічних в'яжучих (ДОВ). У статті аналізуються перспективи використання термічного розчинення і зрідження низькометаморфізованих вуглів для одержання ДОР чи сировини для них. Показані широкі можливості цих процесів і наведені докази їх перспективності на основі наявних публікацій та досліджень авторів. У той же час, спираючись на сучасні уявлення відносно будови вуглів та їх реакційної здатності, доведено, що можливості вуглехімії в галузі розробки та отримання повноцінних аналогів нафтових бітумів не вичерпуються вищезгаданими процесами. Оскільки проблема статті є частиною більш широкої і вагомої проблеми «рідкі вуглеводневі палива та вуглеводні з вугілля», автори сподіваються на нові дослідження, ідеї і промислову реалізацію перспективних напрямків «ДОР з ТГК».

дорожні органічні в'яжучі, нафтовий бітум, кам'яновугільні дорожні дьогті, вуглемасляні в'яжучі речовини, термічне розчинення вуглів, зрідження вуглів, термопластифікація вуглів, деструктивна гідрогенізація вуглів, тверді горючі копалини

MIXAIL PAKTER, VALERY BRATCHUN, VITALY BESPALOV, DENIS GULYAK, NIKOLAY KONNOV

THE OUTLOOK OF PRODUCTION OF ROAD ORGANIC ASTRINGENT FROM HARD FUELS. III. THERMAL DISSOLUTION AND LIQUEFACTION OF COALS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

This article is the latest in a series of publications on the development of chemical and physico-chemical methods for producing bitumen analogues of hard fuels (HF) and, above all, the road organic binders (ROB). This article analyzes the prospects for the use of thermal dissolution and liquefaction of coal for ROB or raw materials for them. Opportunities of these processes and confirmation of their availability on the basis of the available literature and author research have been given. At the same time, based on current understanding of the structure of coals and their reactivity, it has been shown that the possibility of Chemistry in the development and making full use analogues of bitumen are not limited to the mentioned process of thermal dissolution and liquefaction. Considering that the analyzed problem is only part of a broader and more significant problem of «liquid hydrocarbon fuels from coal and hydrocarbons», the authors hope to new research, ideas and commercial implementation of promising directions «ROB from HF».

road organic binders, petroleum bitumen, road coal tar, coal-oil binders, thermal dissolution of coal, liquefaction of coal, thermal plasticizing of coal, destructive hydrogenation, hard fuels

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

Братчун Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів і автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка одержання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'яжучих і комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

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

Гуляк Денис В'ячеславович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: одержання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'яжучих.

Коннов Микола Сергійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології і організації будівництва Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних складів технологій виробництва бітумноемульсійних паст і мастик для улаштування гідроізоляції.

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

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

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

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получения технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Коннов Николай Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и организации строительства Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных составов технологий производства битумноэмульсионных паст и мастик для устройства гидроизоляции.

Mixail Pakter – PhD (Eng), Associate Professor, Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies of processing of man-triggered raw material to the components of composite materials.

Valery Bratchun – DSc (Eng), Professor; Head of the Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and long-life road concretes for building of pavement layers on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; engineering of effective technologies of processing of man-triggered raw material to the components of composite materials.

Vitaly Bespalov – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for production of composite building materials, used for building of pavement layers of highways of the gesteigert life time.

Denis Gulyak – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and long life road concretes for building of pavement layers on the basis of modification of organic astringent.

Nikolay Konnov – PhD (Eng), Associate Professor; Technology and Management in Construction Department of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective compositions of processing technique of bitumenemulsive pastes and mastics for the hydro isolation.

УДК 678.686

О. С. ПОПОВА [a], Ю. С. КОЧЕРГИН [a], М. А. ГРИГОРЕНКО [a], Е. Э. САМОЙЛОВА [b]
[a] Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского,
[b] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИОКОЛОВЫХ СМЕСЕЙ

Исследовано влияние активных разбавителей на адгезионные, деформационно-прочностные и динамические механические свойства композиционных материалов, представляющих собой отвержденные продукты предварительной реакции тиоэтерификации эпоксидных смол с жидкими тиоколами. Показано, что введение разбавителей приводит к увеличению прочности при растяжении, деформации при разрыве и работы разрушения материала. Величина эффекта зависит от химической природы разбавителя.

эпоксидный полимер, тиокол, реакция тиоэтерификации, активный разбавитель, пластификатор, деформационно-прочностные, адгезионные свойства, динамический механический анализ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Жидкие полисульфидные каучуки-тиоколы широко используются для модификации эпоксидных клеев, т. к. позволяют повысить адгезионную прочность и эластичность, особенно при пониженных (до -55 °С) температурах. Недостатком эпоксидно-тиоколовых композиций является то, что для реализации эффекта модификации они требуют повышенных (до 120 °С) температур отвреждения. В противном случае – при отверждении без подвода тепла извне (т. е. «на холоду») – положительное действие тиокола проявляется в значительно меньшей степени. Вместе с тем на практике применение повышенных температур отверждения часто является нежелательным, поскольку сопряжено с дополнительным расходом энергии, или невозможным, когда склеиваются крупногабаритные изделия со сложной конфигурацией, а также материалы с невысокой теплостойкостью.

В связи с этим весьма актуальной является задача поиска путей увеличения адгезионных и физико-механических свойств эпоксидно-тиоколовых композиций при их отверждении без тепловой обработки.

Ранее [1, 2] было показано, что существенно улучшить комплекс свойств можно, если предварительно (до введения отверждающего агента) провести реакцию взаимодействия меркаптановых групп и оксирановых циклов при повышенной температуре, а затем использовать продукт этой реакции тиоэтерификации в качестве смоляной части для отверждения при комнатной температуре. На практике регулирования вязкости и эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров широко используют активные разбавители и пластификаторы.

Целью исследования является исследование влияния активных разбавителей и пластификаторов на адгезионные и когезионные свойства эпоксидно-тиоколовых композиционных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись эпоксидный олигомер – промышленная диановая смола марки Epikote-828, модификатор – полисульфидный каучук (жидкий тиокол марки I с вязкостью 28 Па·с при 25 °С, содержанием сульфгидрильных групп 3,1 %). Совмещение эпоксидной смолы и тиокола, вязкостью в соотношении 100:20 масс. ч., проводили при 160 °С в течение 2 ч при тщательном перемешивании.

© О. С. Попова, Ю. С. Кочергин, М. А. Григоренко, Е. Э. Самойлова, 2012

В качестве разбавителя использовали смолы: 2-(винилокси)этоксиметилоксиран (винилокс), крезилглицидиновый эфир УП-616, диэпоксидные смолы: ди [1-(2-глицидилоксиэтокси)этиловый] эфир дифенилолпропана (смола ЭП-6), глицидилновый эфир диэтиленгликоля (смола ДЭГ-1), а также ди(2-этилгексил)себацинат (ЭДОС) и продукт конденсации метакриловой кислоты, фталевого ангидрида и триэтиленгликоля (полиэфир МГФ-9).

Отверждали композицию стехиометрическим количеством диэтилентриамина ДЭТА без подвода тепла извне (холодное отверждение) при (20±2) °С в течение 240 ч (режим I) и с термообработкой (20±2) °С / 24 ч + 120 °С / 3 ч (режим II).

Прочность при растяжении σ_p и деформацию при разрыве ε_p определяли на стандартных образцах по ГОСТ 11262-80 (тип 2) на испытательной универсальной машине VTS-10 (ФРГ) при скорости растяжения 10 мм/мин.

Мерой работы разрушения A_p служила площадь под кривой растяжения. Модуль упругости (Е) рассчитывали по наклону начального участка кривой $\sigma-\varepsilon$.

Адгезионную прочность при сдвиге ($\tau_в$) определяли по ГОСТ 14759-69.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости Е', модуль потерь Е'' и тангенс угла механических потерь tg δ) измеряли на установке ДМА 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900.

Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) определяли по величине равновесного динамического модуля упругости Е', измеренного при температуре $T = T_c + 50$ °С, по формуле [3]:

$$M_c = 3\rho RT/E_{в.э},$$

где R – универсальная газовая постоянная,
T – абсолютная температура,
ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки n_c рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho / M_c.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как следует из рис. 1 и 2, все показатели деформационно-прочностных свойств образцов, содержащих разбавители, выше, чем у базового образца. Наибольший эффект упрочнения достигается при использовании МГФ-9 (увеличение параметров σ_p, ε_p (рис. 1) и A_p (рис. 2) по сравнению с базовым образцом составляет 30, 115 и 131 %), наименьший – ЭП-6 (увеличение составляет только 3, 51 и 52 % соответственно).

При переходе к адгезионной прочности (рис. 2б) картина меняется практически на обратную: наибольший (причем весьма существенный) прирост $\tau_в$ в наблюдается при введении в базовую композицию ЭП-6, а наименьший – при использовании в качестве разбавителей винилокса, УП-616 и МГФ-9.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом. По-видимому, разбавитель частично выходит на поверхность эпоксидно-тиоколового полимера, и это не сказывается отрицательно на свойствах материала в его объеме. В то же время для адгезионных характеристик это влияние весьма существенно. Так, присутствие на границе раздела субстрат-полимер моноэпоксидов (винилокса и УП-616) приводит к уменьшению $\tau_в$ по сравнению с базовым образцом. Наилучшие адгезионные свойства обеспечивают диэпоксиды (ЭП-6 и ДЭГ-1), которые сами проявляют хорошую адгезию к металлической подложке. С учетом того, что они еще упрочнены эпоксидной смолой Epikote-828, это усиление может быть существенным.

Отметим, что в случае использования в качестве разбавителя МГФ-9 необходимо иметь в виду и взаимодействие между тиоколом и метакриловой кислотой, входящей в состав полиэфира МГФ-9 [4, 5].

Наличие в эпоксидно-тиоколовой композиции разбавителей приводит (таблица) к снижению n_c, $T_c^н$, $T_c^к$ и температур tg δ_m и E''_m как для образцов, отверждённых на холоду (режим I), так и подвергнутых термообработке.

Исключение составляет лишь подвергнутый термообработке образец, содержащий МГФ-9, у которого значительно выше, чем у базового образца, плотность химической сетки n_c и корреспондирующего с ней параметра $E_{в.э.}$, а также значение модуля $E_{25\ °C}$. Для выявления причины такого

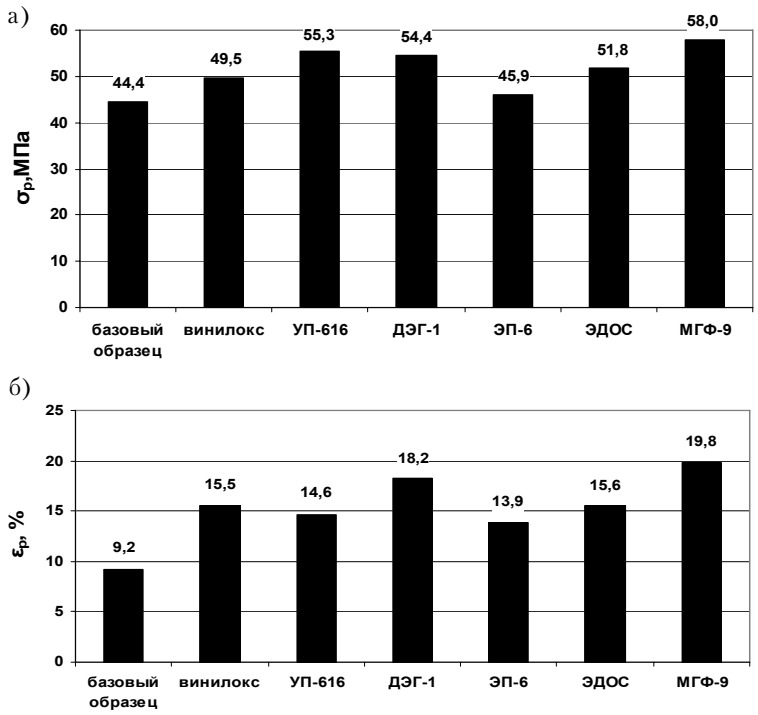


Рисунок 1 – Зависимость $\sigma_р$ (а), $\varepsilon_р$ (б) от типа разбавителя для блочных образцов на основе ПРТЭ 100 масс. ч. Epikote-828 и 20 масс. ч. тиокола. Содержание разбавителя – 10 масс. ч. на 100 масс. ч. Epikote-828.

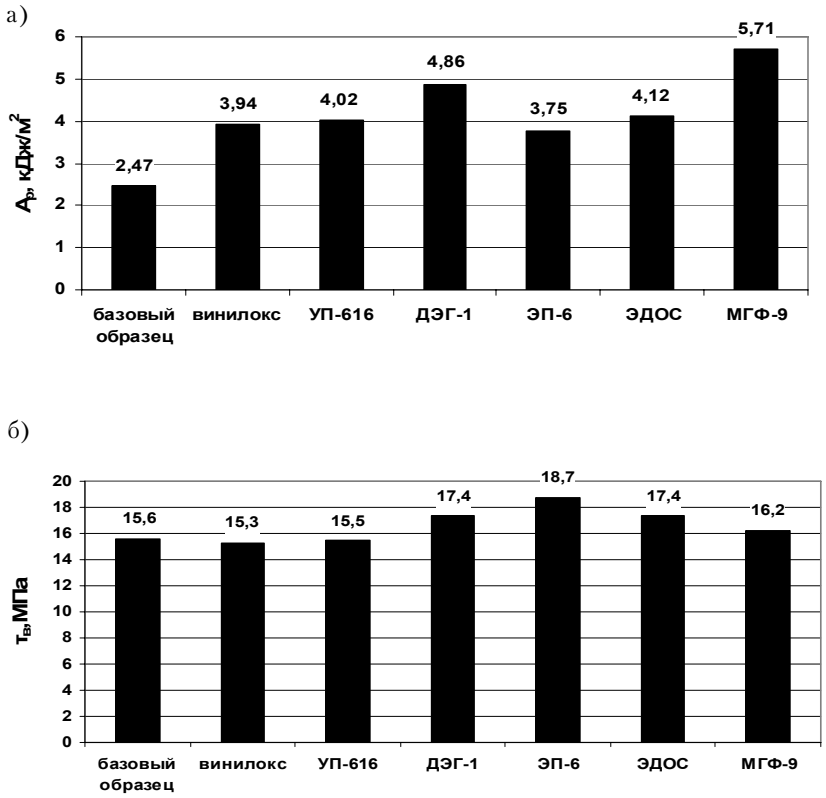


Рисунок 2 – Зависимость $А_р$ (а) и $\tau_в$ (б) от типа разбавителя для блочных образцов на основе ПРТЭ 100 масс. ч. Epikote-828 и 20 масс. ч. тиокола. Содержание разбавителя – 10 масс. ч. на 100 масс. ч. Epikote-828.

Таблица – Влияние химической природы разбавителя на динамические механические свойства эпоксидно-тиоколовой композиции

Параметры	Базовый образец [1]	Марка разбавителя [2]					
		Винилокс	УП-616	ДЭГ-1	ЭП-6	ЭДОС	МГФ-9
Динамический модуль упругости E′ при 25 °С, ГПа	1,58 / 1,43	1,68 / 1,65 [3]	1,63 / 1,49	1,53 / 1,42	1,71 / 1,24	1,69 / 1,61	1,58 / 1,84
Модуль высоко-эластичности $E_{в.э.}$ при $T = T_c + 50$ °С, МПа	18,6 / 28,5	12,9 / 28,7	13,6 / 24,8	14,6 / 22,0	14,2 / 23,7	13,6 / 26,6	14,0 / 45,1
Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки, M_c, кг/кмоль	621,9 / 396,0	832,7 / 394,8	796,9 / 468,1	748,9 / 529,5	756,1 / 472,9	792,2 / 432,7	778,0 / 257,4
Плотность узлов химической сетки, n_c, кмоль/м^3	1,77 / 2,78	1,32 / 2,79	1,38 / 2,35	1,47 / 2,08	1,45 / 2,33	1,39 / 2,54	1,41 / 4,27
Температура начального участка перехода из стеклообразного состояния в высоко-эластическое, $T_c^н$, °С	71,1 / 92,8	64,3 / 86,2	64,9 / 97,1	66,7 / 88,5	69,9 / 90,1	65,1 / 88,3	69,9 / 90,1
Температура конечного участка перехода из стеклообразного состояния в высоко-эластическое $T_c^к$, °С	89,2 / 129,8	85,7 / 119,8	86,1 / 122,3	87,3 / 122,6	86,7 / 124,3	86,3 / 123,9	86,9 / 125,4
Максимальное зна-чение угла механиче-ских потерь tg δ_m	0,9809 / 0,3614	0,9147 / 0,5051	0,8972 / 0,5463	0,848 / 0,5179	0,9021 / 0,4689	0,8271 / 0,4477	0,7029 / 0,4241
Температура tg δ_m, °С	88,3 / 128,3	83,2 / 117,1	86,0 / 118,1	86,7 / 120,3	86,2 / 120,4	83,8 / 119,6	87,4 / 123,7
Максимальное значение модуля потерь E''_m, МПа	177,4 / 96,2	229,8 / 150,2	231,2 / 151,5	123,3 / 151,3	174,3 / 128,4	186,1 / 122,8	128,3 / 127,9
Температура $T_{E''m}$, °С	82,8 / 115,0	75,9 / 107,8	79,2 / 110,5	81,3 / 112,8	80,4 / 113,1	76,2 / 108,7	79,2 / 112,4

Примечания:
[1] на основе ПРТЭ 100 масс. ч. Epikote-828 и 20 масс. ч. тиокола;
[2] содержание разбавителя – 10 масс. ч. на 100 масс. ч. Epikote-828;
[3] до черты – образцы отверждены по режиму I; после черты – по режиму II.

аномального поведения требуется, очевидно, проведение дополнительных исследований. Возможно, эффект обусловлен упоминавшимся уже взаимодействием тиокола с метакриловой кислотой.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности эффективного регулирования комплекса когезионных и адгезионных свойств эпоксидно-тиоколовых композиций с помощью различных активных разбавителей и пластификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регулирование свойств эпоксидных композиций с помощью тиоклов [Текст] / Т. И. Григоренко, Ю. С. Кочергин, М. А. Григоренко, Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2010. – Випуск 2010-5(85) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 50–56.
2. Влияние предварительной реакции тиоэтирификации на свойства эпоксидных клеев, модифицированных жидким тиоколом [Текст] / Ю. С. Кочергин, М. А. Григоренко, Т. И. Григоренко, Д. П. Лойко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 11. – С. 5–11.
3. Перепечко, И. И. Акустические методы исследования полимеров [Текст] / Игорь Иванович Перепечко. – М. : Химия, 1973. – 296 с.
4. Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров: структура, свойства и области применения вулканизатов [Текст] / Ю. Н. Хакимуллин, В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2007. – № 53(31). – С. 5–21.

5. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе [Текст] / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслова [и др.]. – Л. : Химия, 1983. – 128 с.

Получено 17.11.2011

О. С. ПОПОВА [a], Ю. С. КОЧЕРГИН [a], М. А. ГРІГОРЕНКО [a], О. Е. САМОЙЛОВА [b]

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНО-ТІОКОЛОВИХ СУМІШЕЙ

[a] Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського, [b] Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив активних розчинників на адгезійні, деформаційно-міцністні і динамічні механічні властивості композиційних матеріалів, які є затверділими продуктами попередньої реакції тіоетерифікації епоксидних смол з рідкими тіоколами. Показано, що введення розчинників приводить до збільшення міцності при розтягуванні, деформації при розриві і роботи руйнування матеріалу. Величина ефекту залежить від хімічної природи розчинника.

епоксидний полімер, тіокол, реакція тіоетерифікації, активний розчинник, пластифікатор, деформаційно-міцністні, адгезійні властивості, динамічний механічний аналіз

OKSANA POPOVA [a], URIY KOCHERGIN [a], MAKSIM GRIGORENKO [a], HELEN SAMOYLOVA [b]

INFLUENCE OF MEDIUM ON PROPERTIES OF EPOXY-THUOKOL MIXTURES

[a] Donetsk National University of Economy and Trade named after M. Tugan-Baranovsky, [b] Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Influence of active medium on adhesive, deformation-strength and dynamic mechanical properties of composite materials, being hardened products of preliminary reaction of tioetherificatiom of epoxide resins with liquid thiocols. It has been given that over introduction of medium lead to the increase of resistance, deformations in the process of breakup and works of material damage. The size of effect depends on chemical nature of medium.

epoxide polymer, thiocol, reaction of tioetherification, active medium, plasticizer, deformation-strenght, adhesion properties, dynamic mechanical analysisavitel', plasticizer, deformacionno-prochnostnye, adhesion properties, dynamic mechanical analysis

Попова Оксана Сергіївна – аспірант кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: дослідження проблем розвитку асортименту епоксидних клеячих засобів; інноваційні підходи до оцінки якості епоксидних клеїв; вивчення сучасного вітчизняного і світового ринку синтетичних клеїв.

Кочергин Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

Грігоренко Максим Олександрович – аспірант кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: модифікація епоксидних клейових композицій, що направлена на підвищення їх споживних властивостей.

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури, старший науковий співробітник ДП «УкрДержНІІпластмас». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Попова Оксана Сергеевна – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: исследование проблем развития ассортимента эпоксидных клеящих средств; инновационные подходы к оценке качества эпоксидных клеев; изучения современного отечественного и мирового рынка синтетических клеев.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.

Григоренко Максим Александрович – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: модификация эпоксидных клеевых композиций, направленная на повышение их потребительских свойств.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, старший научный сотрудник ГП «УкрГосНИИпластмасс». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Oksana Popova – a graduate student; Department of Merchandizing and Examination of Non-foods, Donetsk National University of Economy and Trade named after Michael Tugan-Baranovskiy. Scientific interests: research of problems of development of assortment of epoxide aggfutinants; innovative approaches to the estimation of quality of epoxide glues; studies of modern domestic and world market of synthetic glues.

Uriy Kochergin – DSc (Eng), Professor; Department of Merchandizing and Examination of Non-foods, Donetsk National University of Economy and Trade named after Michael Tugan-Baranovskiy. Scientific interests: technology of polymeric composite materials.

Maksim Grigorenko – graduate student; Department of Merchandizing and Examination of Non-foods, Donetsk National University of Economy and Trade named after Michael Tugan-Baranovskiy. Scientific interests: modification of epoxide glue composites, directed to increase of their usetul qualities.

Helen Samoylova – PhD (Eng), senior teacher; Department of Applied Ecology and Chemistry Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, a Senior Research Worker DP «Ukrainian State Scientifically – Research Institute of plastic». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composite materials.

УДК 677.522

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

СТРУКТУРА МОДИФІКОВАНОГО БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Використання базальтового волокна для армування бетонів різного класу і призначення (в тому числі і легких) має велику актуальність в зв'язку з постійним зростанням вимог відносно властивостей бетону, що робить його одним з перспективних матеріалів XXI століття. Структура бетону з використанням базальтових волокон близька до структури бетону з металевою арматурою. Однак використання базальтових волокон як армуючого матеріалу має незаперечні переваги перед традиційним використанням сталевої арматури. За результатами досліджень встановлено, що збільшення температури гідротермального оброблення і його тривалості приводить до зменшення об'єму сорбційних пор і питомої поверхні волокна; середній радіус пор кремнеземних волокон при цьому зростає, об'єм сорбційного простору зменшується.

базальтове волокно, вилуговування, армування бетонів, структура бетону з металевою арматурою, температура, стійкість базальтового волокна, технологічні фактори

Розвиток будівельного виробництва, підвищення вимог до конструктивних і теплофізичних характеристик споруд вимагають створення матеріалів, які за своїми властивостями повинні значно перевищувати існуючі.

У зв'язку з цим виникла необхідність створення виробів, які мають невелику середню густину, високі міцнісні характеристикі і які здатні витримувати температурні навантаження, вплив агресивного середовища.

Одними з матеріалів, які задовольняють зазначені вище вимоги, є бетони на основі безперервного базальтового волокна. Крім високих технічних показників, слід врахувати більш низьку їх вартість в порівнянні з іншими видами матеріалів для армування.

Важливим є також одностадійність і екологічна чистота технологічного процесу отримання базальтового волокна. Сировинна база широко розповсюджена і щодо запасів практично не обмежена.

Використання базальтового волокна для армування бетонів різного класу і призначення (в тому числі і легких) має велику актуальність в зв'язку з постійним зростанням вимог відносно властивостей бетону, що робить його одним з перспективних матеріалів XXI століття.

Структура бетону з використанням базальтових волокон близька до структури бетону з металевою арматурою. Однак використання базальтових волокон як армуючого матеріалу має незаперечні переваги перед традиційним використанням сталевої арматури.

Міцність базальту сягає 18 000–25 000 кг/см^2, базальтобетон може переносити значно більші пружні деформації, тому що у базальтовому волокні відсутні пластичні деформації при розтяганні, а по пружності воно переважає сталь.

Головною відміною базальтового бетону є його висока міцність при всіх видах напруженого стану і здатність переносити великі деформації. При цьому відносна деформація базальтового бетону без утворення тріщин може сягати 0,7....0,9 %, що значно перевищує аналогічний показник для звичайного бетону.

Виходячи з цього можна вважати, що бетон, для армування якого використовувалися базальтові волокна різного виду, призначення і структури, є одним з перспективних матеріалів XXI століття. Цей висновок підтверджується неухильним збільшенням наукових розробок в цій галузі.

© В. І. Гоц, П. П. Пальчик, О. Ю. Рєзнік, М. В. Жубінська, Н. О. Сова, І. В. Водолажченко, 2012

Для досліджень були використанні базальтові волокна типу ВРВ і СТВ з базальту родовищ Усачковського, Тальне, Якова Долина. Хімічний склад досліджуваних волокон наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад базальтового волокна

№ з/п	Найменування волокна	Хімічний склад, %						
		SiO_2	JiO_2	FE_2O_3	A2O3	CaO	MgO	R_2O
1	ВРВ Родовище Усачковського	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

Стійкість волокна до дії різних реагентів характеризується витратою маси волокна. Стійкість визначалась як після тривалого витримування волокна при кімнатній температурі у воді, кислоті, лугу, так і після тригодинного кип'ятіння волокна у вищезазначених розчинах. Кількість волокна для випробувань відповідає 5 000 см^2. Результати визначення стійкості базальтового волокна у воді, лугу, кислоті наведено відповідно в табл. 2; 3; 4.

Таблиця 2 – Стійкість базальтового волокна у воді

№ з/п	Волокно /родовище	Діаметр волокна, мк	Умови випробувань	Втрати в масі	
				мг	%
1	ВРВ Родовище Усачковського	1,1 11,6	10 год при 100 ºС	10,8 16,1	1,6 0,3
2	ВРВ Родовище Тальне	1,9 8,7	10 год при 100 ºС	16,7 24,1	4,1 0,75
3	ВРВ Родовище Ромни	1,2 10,4	10 год при 100 ºС	6,4 9,8	4,7 0,3
4	ВРВ Родовище Якова Долина	1,0	10 год при 100 ºС	11,4	3,8
		11,0		19,6	0,3

Таблиця 3 – Стійкість базальтового волокна в лужному середовищі

№ з/п	Волокно /родовище	Діаметр волокна, мк	Умови випробувань	2нNaOH Витрати маси	
				мг	%
1	ВРВ Родовище Усачковського	1,1 11,6	10 год при 100 ºС	230 346	41 8
2	ВРВ Родовище Тальне	1,9 8,7	10 год при 100 ºС	216 501	48,9 15,6
3	ВРВ Родовище Ромни	1,2 10,4	10 год при 100 ºС	296 380	40,9 10,1
4	ВРВ Родовище Якова Долина	1,0 11,0	10 год при 100 ºС	115 319	31,8 8,6

Таблиця 4 – Стійкість базальтового волокна в розчинах кислот

№ з/п	Волокно /родовище	Діаметр волокна, мк	Умови випробувань	2нHCI Витрати маси	
				мг	%
1	ВРВ Родовище Усачковського	1,1 11,6	10 год при 100 ºС	394 2 187	68 46
2	ВРВ Родовище Тальне	1,9 8,7	10 год при 100 ºС	305 1 910	74 64
3	ВРВ Родовище Ромни	1,2 10,4	10 год при 100 ºС	298 1 860	61 56
4	ВРВ Родовище Якова Долина	1,0 11,0	10 год при 100 ºС	280 1 026	63 28

Як видно з наведених результатів, базальтові волокна типу ВРВ мають високу хімічну стійкість до води. Після 10-годинного оброблення в киплячій воді витрати маси фактично не перевищують похибки досліду. Для волокна типу СТВ втрати маси відчутно зростають і знаходяться в межах 1,6...4,7 %.

В лужному середовищі стійкість базальтового волокна залежить від його складу. Під впливом 2нNaOH на волокно типу ВРВ втрати маси знаходяться в межах 8,0...15,6 %, але форма волокна повністю зберігається, утворюючи пористий каркас. Зі зменшенням діаметра волокна до 1...2 % СТВ втрати маси волокна збільшуються в геометричній прогресії аж до повного розчинення.

Стійкість базальтового волокна до кислот в значній мірі визначається його хімічним складом. Так, волокно із базальта родовища Якова Долина після 10 годин перебування в 2нHCI при температурі 100 °С втрачає в масі до 28 %. За даними [1], волокна типу ВРВ із базальта Халдського родовища після оброблення в 2н розчині HCI при кип'ятінні повністю розчиняються з виникненням жовто-зеленого прозорого розчину. Розчинення базальтових волокон найбільш інтенсивно відбувається перші години перебування в розчинах. Потім інтенсивність впливання розчинних сполук різко зменшується. Зі збільшенням діаметра волокна процес затухання інтенсивності вимивання збільшується в геометричній прогресії. Найбільш цікаві результати отримані при обробленні волокон з базальту Усачківського і Роменського родовищ. Волокно знебарвлюється, втрачає в масі, але повністю зберігає свою форму. З суцільного монолітного волокна отримується пориста структура.

Таким чином, в результаті проведених досліджень базальтові волокна можна умовно поділити на такі групи:

1. Малорозчинні зі збереженням форми і кольору волокна.
2. Частково розчинні в кислотах з утворенням об'ємної пористої структури.
3. Повністю розчинні.

З цих груп найбільш цікавою, з точки зору поставленої мети, є базальти Усачківського і Роменського родовищ.

Визначення фізико-механічних і теплофізичних показників другої групи базальтових волокон (на даному етапі) проводились за характеристиками їх текстури.

Методи отримання пористих кремнеземних волокон і визначення їх текстурних характеристик наведені в роботах (6, 7). Під текстурними характеристиками мається на увазі: об'єм сорбційних пор (V), загальний об'єм пор (V_o), питома поверхня сорбційних пор (S); середній радіус сорбційних і макропор (r, $r_м$). У цих роботах було також визначено вплив хімічного складу вихідних базальтових волокон, а також умов кислотного і теплового оброблення волокон зі штучних і природних базальтів на текстуру отриманих з них волокон. Ці дослідження показали, що текстура кремнеземних волокон залежить від умов їх оброблення, причому її можливо регулювати, одним чи декількома з наведених факторів в досить широких межах.

В роботі досліджувався вплив технологічних факторів на текстурні характеристики кремнеземних волокон. В табл. 5 наведено вплив гідротермального оброблення на текстурні характеристики волокон з базальтів Усачківського і Роменського родовищ і родовищ Тальне і Якова Долина.

Таблиця 5 – Вплив технологічних факторів на текстурні характеристики кремнеземних волокон

№ з/п	Волокно /родовище	Температура гідротермального оброблення °С	V ($см^2$/г)	R (А)	S ($м^2$/г)
1	Родовище Усачковське	150/250	0,21/0,16	10/7	680/440
2	Родовище Тальне	150/250	0,24/0,14	10/8	600/360
3	Родовище Ромни	150/250	0,090/045	38/24	110/86
4	Родовище Якова Долина	150/250	0,04/0,04	61/59	58/47

Як видно з результатів досліджень, збільшення температури гідротермального оброблення і його тривалості приводить до зменшення об'єму сорбційних пор і питомої поверхні волокон; середній радіус пор кремнеземних волокон при цьому зростає, об'єм сорбційного простору зменшується.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Асланова, М. С. Влияние химического состава базальтового волокна на его кислотоустойчивость [Текст] / М. С. Асланова, А. А. Мясников // Стекло и керамика. – 1964. – № 5. – С. 18–22.
2. Абрамян, А. В. Исследование процесса выщелачивания стекловидных базальтов [Текст] / А. В. Абрамян // Стекло и керамика. – 1963. – № 7. – С. 12–17.

3. Добычин, Д. П. О влиянии термической обработки натровоборосиликатных стекол на пористую структуру продуктов их выщелачивания в кислоте [Текст] / Д. П. Добычин, Н. Н. Киселева // Журнал физической химии. – 1958. – Т. 32, № 1. – С. 27–33.
4. Кинетика начальных стадий выщелачивания свинцовосиликатных стекол кислыми растворами [Текст] / Л. В. Федорова, В. С. Молчанов, Т. М. Макарова [и др.] // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9, № 6. – С. 725–729.
5. Яремов, П. С. Влияние хлоридов и фторидовна выщелачивание базальтовых волокон. Особенности формирования пористой структуры в гидротермальных условиях [Текст] / П. С. Яремов, В. Г. Ильин, Г. В. Сандул // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18, № 6. – С. 119–129.

Получено 15.11.2011

В. И. ГОЦ, П. П. ПАЛЬЧИК, О. Ю. РЕЗНИК, М. В. ЖУБИНСКАЯ, Н. А. СОВА, И. В. ВОДОЛАЖЧЕНКО

СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННОГО БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

Использование базальтового волокна для армирования бетонов разного класса и назначения (в том числе и лёгких) имеет большую актуальность в святи с постоянным возрастанием требований относительно свойств бетона, что делает его одним из перспективных материалов XXI века. Структура бетона с использованием базальтовых волокон близка к структуре бетона с металлической арматурой. Но использование базальтовых волокон в качестве армированого материала имеет значительные преимущества перед традиционным использованием стальной арматуры. По результатам исследований установлено, что увеличение температуры гидротермальной обработки и ее продолжительности приводит к уменьшению объема сорбционных пор и удельной поверхности волокон; средний радиус пор кремнеземных волокон при этом возрастает, а объем сорбционного пространства уменьшается.

базальтовое волокно, выщелачивание, армирование бетонов, структура бетона с металлической арматурой, температура, стойкость базальтового волокна, технологические факторы

VLADAMIR GOC, PETR PALCHIK, OKSANA REZNIK, MARIYA JUBINSKA, NADEJDA SOVA, IGOR VODOLAGCHENKO

STRUCTURE OF THE MODIFIED BASALTIC FIBRE

Kiev National University of Civil Engineering and Architecture

Use of a basalt fiber for reinforcing of concrete of different qualities and application (among others light concrete) has the big urgency in view of constant increase of standart toward concrete ability that it causes concrete one of the future proof materials on the XXI century. Concrete structure using basalt fibers is close to concrete structure with metal fittings. But the use of basalt fibres as reinforced material has the balance of advantage over traditional use of steel rods. To the results of researches it has been established, that the temperature increase of hydrothermal treatment and its period lead to volume reduction of sorbate interstices and specific surface of fiber; mid-radius of interstices of silica fibers increases, and the volume of sorbate interspace zooms out.

basalt fiber, leaching, reinforcement of concrete, concrete structure with metal fittings, temperature, durability of basalt fiber, technology factors

Гоц Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Лауреат державної премії України в галузі науки і техніки. Дійсний член Академії будівництва України та Української академії наук. Наукові інтереси: розробка будівельних матеріалів і виробів на основі активних паливних зол і шлаків.

Пальчик Петро Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Рєзнік Оксана Юріївна – аспірант кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Жубінська Марія Володимирівна – аспірант кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Сова Надія Олександрівна – інженер кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Водолажченко Ігор Вододимирович – головний технолог УБК. Наукові інтереси: область вивчення і отримання матеріалів з базальтового волокна.

Гоц Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники. Настоящий член Академии строительства и Украинской академии наук. Научные интересы: разработка строительных материалов и изделий на основе активных зол и шлаков.

Пальчик Пётр Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Резник Оксана Юрьевна – аспирант кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Жубинская Мария Владимировна – аспирант кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Сова Надежда Александровна – инженер кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Водолажченко Игорь Владимирович – главный технолог УБК. Научные интересы: область изучения и получения материалов из базальтового волокна.

Vladamir Goc – DSc (Eng), Professor; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. The Winner of the State Award of Ukraine in the field of a Science and Technics. Member of Academy of Civil Engineering and the Ukrainian Academy of Sciences. Scientific interests: working out of constructional materials and products on a basis of active chark and ash.

Petr Palchik – PhD (Eng), the senior lecturer; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Oksana Reznik – the post-graduate student; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Mariya Jubinska – the post-graduate student; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Nadejda Sova – Engineer; Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

Igor Vodolagchenko – the main technologist UBK. Scientific interests: field of study and receipt of materials from basaltic fiber.

УДК 691.32

О. О. ШИШКІНА
Криворізький національний університет

ВПЛИВ СПОЛУК ЗАЛІЗА НА ВЛАСТИВОСТІ ПІНОБЕТОНУ

Наведені результати досліджень впливу введення в пінобетон сполук заліза. Доведено, що пінобетон являє собою мінералізовану піну, яка твердіє внаслідок введення в неї речовин, що тужавіють, наприклад цементів. Показано, що основною властивістю піни, яка забезпечує отримання пінобетону, є стійкість піни. Також показаний один із шляхів підвищення стійкості піни – введення в неї стабілізаторів. Досліджено механізм мінералізації піни. Визначено, що мінералізатори підвищують стійкість піни і, як наслідок, збільшують міцність пінобетону. З'ясовано, що для покращення якості процесів гідратації цементу в пінобетонну суміш необхідно вводити залізовмісну речовину. Окрім цього, оксиди заліза, вступаючи у взаємодію з молекулами поверхнево-активної речовини, утворюють на поверхні повітряної бульбашки нові сполуки, які будуть ззовні укріплювати пору. А це, в свою чергу, приведе до підвищення міцності пінобетону.

міцність, пінобетон, сполуки заліза, піна, стійкість

На сьогодні будівельна галузь розвивається надзвичайно швидкими темпами. Велику увагу приділяють скороченню вартості як будівництва, так і проведення ремонтних робіт з метою зменшення теплових втрат. Більшість існуючих будівель та споруд побудовані досить давно, тому вимагають постійного догляду і підтримки в них необхідного температурного режиму, також доволі часто доводиться виконувати їх реконструкцію. Ці заходи вимагають доволі великих затрат часу, праці та мають значну вартість.

Для цих цілей одним з ефективних будівельних матеріалів є пористі бетони, зокрема пінобетони, які мають низьку теплопровідність. Вони використовуються для захисту будівельних конструкцій від теплових дій навколишнього середовища, які негативно впливають на стан конструкцій. Проте пінобетони не мають достатньої міцності при стиску. Усе це обумовлює необхідність вирішення питання отримання пінобетонів з достатньо високою міцністю при стиску.

Пінобетон, як і будь-який інший, має дві стадії свого існування: у вигляді бетонної суміші і у вигляді бетонного каменя. Пінобетонна суміш за своєю суттю є мінералізованою піною, а пінобетон – є отверділою піною. У цьому випадку процес твердіння піни відбувається унаслідок введення до її складу речовин, що тужавіють (зокрема полімерів або цементів) [1]. Таким чином, на початкових стадіях структуроутворення пінобетон має властивості піни, які впливають на формування його кінцевих властивостей.

Піна є висококонцентрованою дисперсною системою, в якій дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – бульбашки газу, які мають форму багатогранників і відокремлені один від одного шарами дисперсійного середовища [2]. Основною властивістю пін є їх стійкість [3]. Ця властивість пін, в основному, і забезпечує отримання пінобетону. Піна повинна мати стійкість (не зруйнуватися), доки, в основному, не завершаться процеси гідратації цементу або не полімеризується полімер, які входять до складу пінобетону.

Стійкість або стабільність піни характеризує час її існування до повного або часткового руйнування, яке є наслідком стоншення стінок її пор унаслідок стікання рідини або руйнування внутрішніх перегородок. Окрім руйнування вічок, зміні розподілу розмірів і форми вічок в часі сприяє дифузія газу через перегородки, що розділяють вічка. При цьому повітряні бульбашки лопаються, і замість піни залишається рідка фаза – розчин піноутворювача. При цьому розмір газових вічок збільшується, а щільність піни зменшується.

© О. О. Шишкіна, 2012

Відомо [2, 4, 5, 6], що міцність мають лише плівки, отримані з розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР). Плівки з індивідуальних рідин, які мають постійне поверхневе натягнення, що не змінюється при їх розтягуванні або стискуванні, позбавлені подібної міцності, тому отримати з таких рідин стійкі піни неможливо. При отриманні піни ПАР виступають піноутворювачами, типовими представниками яких є спирти, мила, білки, сапонін і ін. [2].

Стійкість піни може бути збільшена введенням в робочий розчин стабілізаторів піни: солей заліза та алюмінію, крохмалю, клею, гліцерину або добавок-мінералізаторів: тонкодисперсних ґрунтів, золи-виносу ТЕС і інших [7].

При введенні в піну тонкоподрібнених твердих речовин, вони при рівномірному розподілі на поверхні бульбашок зміцнюють плівки піни. Такі піни називають мінералізованими [3, 8, 9]. Утворення стійкої мінеральної піни відбувається за рахунок прилипання твердих мінеральних часток до повітряних бульбашок піни. Явище прилипання мінеральних часток відбувається за рахунок утворення трифазного контакту та здатності частинки втриматися на бульбашці [10]. Частинка мінералізатора, зіштовхнувшись із бульбашкою, деякий час продовжує перебувати у стані зіштовхування. Для того, щоб частинка закріпилася на бульбашці, потрібен розрив рідкої плівки та утворення трифазового периметра. Для цього необхідне потоншення прошарку рідини між частинкою та бульбашкою до деякої мінімальної величини, за якої прошарок втрачає стійкість та силами поверхового натягування видаляється з простору між частинкою та бульбашкою.

Згідно з однією з теорій [11], після зіштовхування мінеральної частинки з бульбашкою, вона деякий час ковзає по її поверхні. Іншими дослідниками [12] зіштовхування мінеральної частинки з бульбашкою повітря представляється як пружний удар. І якщо протягом певного часу частинка не зможе закріпитися на бульбашці – вона буде відкинута від її поверхні під дією пружних сил.

Під час удару частинки об бульбашку, при достатньому часі контакту, відбувається розрив рідкого прошарку між частинкою та бульбашкою, звідси прилипання частинки до бульбашки. Однак можуть бути випадки, коли крайові кути, необхідні для прилипання частинки до бульбашки, виявляються недостатніми для протидії силам відриву, що виникають у результаті пружного удару.

Мінеральні частинки механічно стабілізують піну, не допускаючи близького дотику бульбашок одна з одною, що можливе лише за умови, коли частинки вкривають бульбашку, не проникаючи всередину її. Наявність шару мінеральних частинок на поверхні повітряних бульбашок також попереджає їх коалесценцію.

Як було зазначено вище, пінобетонна суміш є мінералізованою піною, тобто в даному випадку частки цементу в початковому періоді після створення пінобетонної суміші виконують роль мінералізаторів, які зміцнюють стінки пор і, як наслідок, підвищують стійкість піни, з іншого боку, збільшується щільність дисперсійного середовища піни, що приводить до зменшення її кратності.

При введенні в піну мінералізаторів, звичайно, спостерігається явище зниження її кратності, що відбувається за рахунок адсорбції поверхнево-активних полярних молекул піноутворювача на частках цементу. При цьому ускладнюються процеси гідратації цементу в пінобетонних сумішах.

Отже, в міжплівковій рідині пінобетонної суміші необхідно створити умови, в яких молекули ПАР не перешкоджатимуть гідратації часток цементу. Це, очевидно, можна здійснити введенням такої речовини, на якій молекули ПАР адсорбувалися б переважніше, ніж на частках цементу. Аналіз літературних даних [13] показав, що, наприклад, ряд олеатів, розташованих в порядку зменшення їх відносної розчинності, має вигляд: олеат кальцію – олеат алюмінію – олеат магнію – олеат марганцю – олеат свинцю – олеат заліза.

Оскільки розчинність олеатів тих або інших металів до певної міри характеризує ефективність їх збірної дії по відношенню до мінералів з різними катіонами, можна передбачити, що міцність закріплення і стійкість хемосорбованого залізовмісними мінералами карбоксильноми молекулами ПАР має бути значнішою в порівнянні з кальцієвими мінералами, оскільки олеати заліза мають меншу розчинність, ніж олеати кальцію. Це говорить про те, що поверхнево-активна речовина в першу чергу буде адсорбуватися на залізовмісній речовині, забезпечуючи більший доступ води до часток цементу [10]. Тобто, вводячи в піноцементну суміш залізовмісну речовину, можна досягти того, що зерна цементу будуть максимально доступні молекулам води і, як наслідок, міра їх гідратації значно збільшиться, а отже збільшиться і кінцева міцність пінобетону.

Окрім цього, при взаємодії ПАР з мінералами, зокрема оксидами заліза, іони активної речовини перш за все повинні продифундувати до мінеральної поверхні через деякий відносно нерухомий шар рідини, що оточує мінеральні зерна. Наблизившись до поверхні, іони ПАР можуть обмінюватися з

іонами мінералу, в результаті чого утворюється мономолекулярний або полімолекулярний шар продуктів взаємодії на поверхні мінералу.

Існує декілька теорій [10], які пояснюють взаємодію залізовмісних мінералів з ПАР. Однією з них є «хімічна» теорія: утворення гідрофобного покриття на поверхні мінералу відбувається внаслідок утворення важкорозчинної сполуки катіону або аніону мінералу з аніоном або, відповідно, катіоном ПАР. Інші автори [14] пояснюють цю взаємодію явищем адсорбції – при дії ПАР на поверхні мінералу утворюється будь-яка поверхнева сполука, зв'язана кристалічною решіткою мінералу.

Але спільним у висунутих положеннях є те, що на поверхні мінералу утворюються сполуки, зв'язані з кристалічною решіткою. Це говорить про те, що поверхнево-активна речовина, адсорбуючись на поверхні оксидів заліза, буде утворювати нову сполуку, яка буде ззовні зміцнювати пору. Як наслідок, збільшиться міцність пінобетону.

Тому метою проведених досліджень було отримання пінобетону з покращеними властивостями за рахунок введення до його складу сполук заліза.

Як основні матеріали в дослідженнях були використані портландцементи, що виробляються заводами України. Як наповнювач застосовували матеріали, які використовуються для виробництва пінобетону: дніпровський річковий пісок і гірські породи Криворізького залізорудного родовища і відходи збагачення залізних руд Криворізьких гірничо-збагачувальних комбінатів. Як залізовмісну речовину використовували сполуки заліза – FeO, Fe_2O_3, відходи збагачення залізних руд і гірські породи Криворізького залізорудного родовища. Для утворення піни застосовували піноутворювач ПО-2.

У цій групі експериментів досліджували щільність спіненого цементного каменя залежно від вмісту залізовмісної речовини. В умовах експериментів, при введенні в цементне тісто залізовмісної речовини, збільшення його кількості до певної величини (2,8 гр./л) веде до збільшення щільності спіненого цементного каменю (рис. 1). Але подальше збільшення витрати залізовмісної речовини приводить до зменшення щільності спіненого цементного каменю.

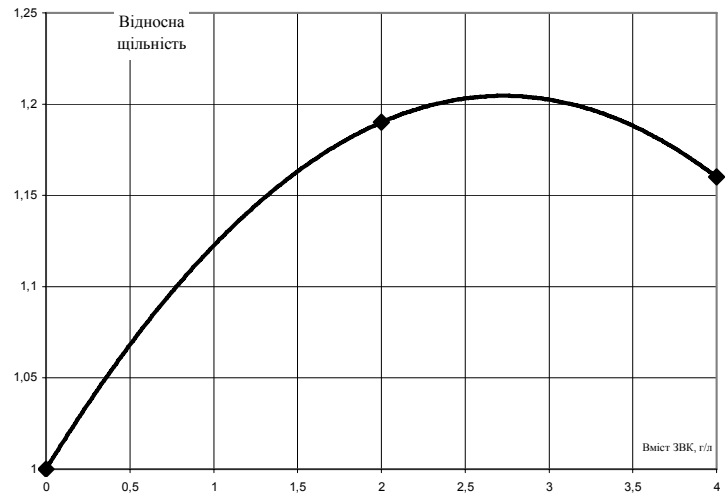


Рисунок 1 – Вплив вмісту залізовмісної речовини (ЗВК) на щільність спіненого цементного каменю.

Наступна група дослідів була присвячена вивченню впливу залізовмісної речовини на міцність спіненого цементного каменю. Як свідчать результати дослідів (рис. 2), збільшення вмісту сполук заліза в системі до 2,2 гр./л приводить до зростання міцності спіненого цементного каменю. Але подальше підвищення його вмісту призводить до зниження міцності.

Вплив ЗВК на щільність бетону залишається таким же, як і його вплив на щільність цементного каменю (рис. 3). Однак у цьому випадку введення в систему заповнювача зменшує її щільність. Це підтверджується тим, що щільність бетону при збільшенні в ньому вмісту ЗВК до певної межі менша, ніж щільність цементного каменю.

Введення до складу пінобетону ЗВК значно впливає на міцність бетону (рис. 4). Це можна пояснити тим, що ЗВК виконує роль не тільки формувача нових з'єднань, але й структуроутворювального компонента системи – мікронаповнювача.

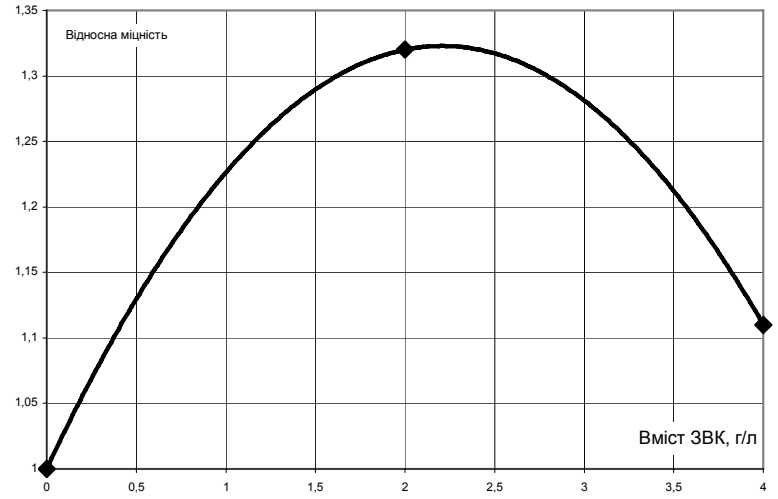


Рисунок 2 – Вплив ЗВК на міцність цементного каменю.

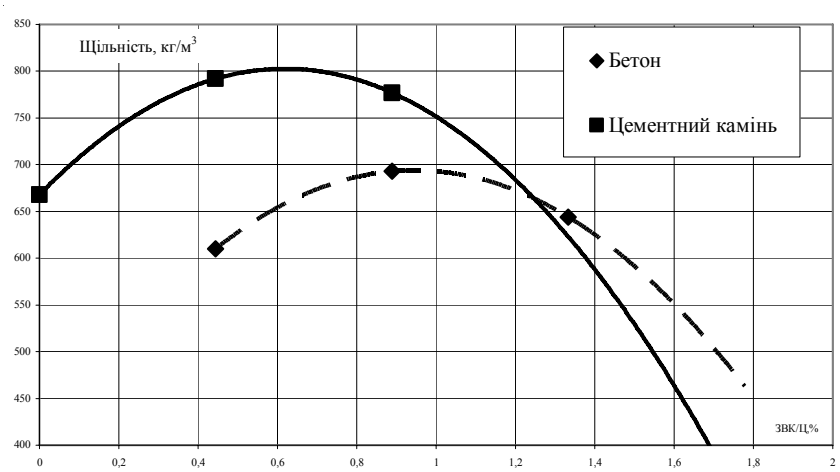


Рисунок 3 – Вплив ЗВК на щільність бетону і цементного каменю.

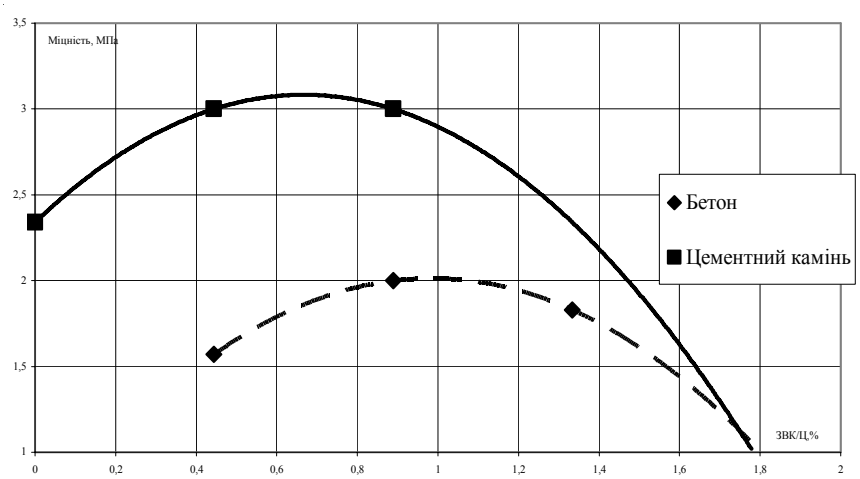


Рисунок 4 – Вплив ЗВК на міцність бетону.

Таким чином, проведені експерименти показали, що введення у пінобетон сполук заліза приводить до зниження щільності бетону, а його міцність зростає. Це відбувається за рахунок утворення нових з'єднань навколо повітряних пор пінобетону, які виникають при взаємодії молекул ПАР із залізовмісною речовиною.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии [Текст] : [учеб. для вузов] / Д. А. Фридрихсберг. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
2. Лукьянов, А. Б. Физическая и коллоидная химия [Текст] / А. Б. Лукьянов. – М. : Химия, 1980. – 224 с.
3. Меркин, А. П. Непрочное чудо [Текст] / А. П. Меркин, П. Р. Траубе. – М. : Химия, 1983. – 224 с.
4. Тихомиров, В. К. Пены. Теория и практика их приготовления [Текст] / В. К. Тихомиров. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
5. Розенфельд, Л. М. Исследование пенокарбоната [Текст] / Л. М. Розенфельд. – М. : Гос. издательство литературы по строительству и архитектуре, 1955. – 55 с. – (ЦНИПС, Научное сообщение; вып. 23).
6. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии [Текст] : [учеб. для вузов] / С. С. Воюцкий. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
7. Касторных, Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы [Текст] : [учебно-справочное пособие] / Л. И. Касторных. – Ростов н/Д. : Феникс, 2005. – 221 с. – (Строительство).
8. Стольников, В. В. Воздухововлекающие добавки в гидротехническом бетоне [Текст] / В. В. Стольников ; под редакцией П. А. Рибендера. – Л. : Государственное энергетическое издательство, 1953. – 168 с.
9. Коровяков, В. Ф. Методика (методология) научных исследований [Электронный ресурс] / В. Ф. Коровяков, Е. Т. Кобидзе. – Режим доступа к статье : http://www.stroinauka.ru/d18dr6514m0rr32.html.
10. Вопросы теории и технологии флотации [Текст] : [труды института Механобр.]. Вып. 124 / Под ред. О. С. Богданова. – Л. : Отраслевое бюро технической информации института Механобр, 1959. – 392 с.
11. Богданов, О. С. Некоторые итоги изучения физики флотационного процесса [Текст] / О. С. Богданов, Б. В. Кизевальтер // Труды II научно-технической сессии института Механобра / Институт механической обработки полезных ископаемых «Механобр». – М. : Металлургиздат, 1952. – С. 51–86.
12. Philipoff, W. Some dynamic phenomena in flotation [Текст] / W. Philipoff // Min. Engng. – 1952. – V. 4, No. 1. – P. 386.
13. Глембицкий, В. А. Флотация железных руд [Текст] / В. А. Глембицкий, Г. А. Бехтля. – М. : Недра, 1964. – 346 с.
14. Уорк, И. Значение краевого угла для флотации [Текст] / И. Уорк // Новые исследования в области теории флотации / под ред. П. А. Ребиндера. – М. –Л. : ОНТИ, 1937. – С. 90–109.

Получено 25.11.2011

А. А. ШИШКИНА

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА ПЕНОБЕТОНА

Криворожский национальный университет

Приведены результаты исследований влияния введения в пенобетон соединений железа. Доказано, что пенобетон представляет собой минерализованную пену, которая твердеет вследствие введения в неё твердеющих веществ, например цементов. Показано, что основным свойством пены, обеспечивающим получение пенобетона, является устойчивость пены. Также показан один из путей повышения устойчивости пены – введение в неё стабилизаторов. Исследован механизм минерализации пены. Определено, что минерализаторы повышают устойчивость пены и, как следствие, увеличивают прочность пенобетона. Выяснено, что для улучшения качества процессов гидратации цемента в пенобетонную смесь необходимо вводить железосодержащее вещество. Кроме этого, оксиды железа, вступая во взаи-модействие с молекулами поверхностно-активного вещества, образуют на поверхности воздушного пузырька новые соединения, которые будут снаружи укреплять пору. А это, в свою очередь, приведёт к повышению прочности пенобетона.

прочность, пенобетон, соединения железа, пена, устойчивость

ALEXANDRA SHISHKINA

INFLUENCE OF IRON COMPOUNDS ON PROPERTIES OF FOAMED CONCRETE

Krivoy Rog National University

The results of researches of influence of infusion of iron compounds to concrete into foamed concrete have been given. It has been confirmed that foamed concrete is a mineralized foam which grows hard due to the infusion of hardening units into this foam, such as cement. It has been demonstrated that fundamental property of foam, which provides the receipt of foamed concrete, is stability of foam. It has also been demonstrated one of the ways to increase the stability of foam is infusion – of stabilizers into it. The mechanism of foam mineralization has been examined. It has been determined that the mineralizers increase the stability of foam, and as a result increase the strength of foamed concrete. It has been found that to improve the process quality of cement hydration it is necessary to introduct ferriferous stuft into foam-concrete mixture. As wellas ferric oxides generate new compounds at the surface of air bell due to communication with units of tamols. Such new compounds will strengthen support outside. It will lead to increase of strength of foamed concrete.

strength, foamed concrete, iron compounds, foam, stability

Шишкіна Олександра Олександрівна – к. т. н., доцент кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і вироби.

Шишкина Александра Александровна – к. т. н., доцент кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Alexandra Shishkina – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technology of Building Products, Materials and Constructions, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.

УДК 691.32

О. Б. НАСТИЧ
Криворожский национальный университет

ПРОЧНОСТЬ ОКИСЛЕННОГО ГАЗОБЕТОНА

Приведены результаты исследований пористого бетона, включающего вещества, которые содержат железо, и вещества, вызывающие выделение газа. В результате проведенных экспериментов установлено, что введение в пористый бетон веществ, содержащих железо, полученное на основе алюминиевого порошка, приводит к увеличению его прочности. Замена алюминиевого порошка на вещества, приводящие к окислению железа, позволяет получить пористый бетон, который обладает прочностью, что значительно превышает прочность пористого бетона, имеющего в своем составе вещества, содержащие железо, но полученные на основе алюминиевого порошка. Действие полученной добавки, которая состоит из вещества, содержащего железо, и окислителя, заключается в повышенном образовании веществ, которые содержат значительное количество химически связанной воды. В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения, связывающие прочность полученного пористого бетона с содержанием вещества, содержащего железо и окислителя. Точность прогнозирования прочности бетона на основании полученных уравнений позволяет применять их при проектировании состава бетона.

пористый бетон, железо, прочность, эксперимент, окислитель, алюминиевый порошок

В настоящее время в Украине и других странах широкое распространение получило монолитное домостроение. Имея значительные преимущества перед строительством из сборного железобетона, монолитное возведение зданий и сооружений имеет и ряд существенных недостатков. В первую очередь это технология устройства наружного ограждения зданий. Если возведение несущих конструкций (колонн, покрытия и перекрытия), выполняемых из тяжелого бетона в монолитном варианте, достаточно отработано и не вызывает трудностей, то возведение наружного ограждения зданий и сооружений, к которому выдвигаются требования пониженной теплопроводности, до настоящего времени не достаточно изучено как с технологической точки зрения, так и с точки зрения применяемых материалов. Для соблюдения требований строительных норм по теплопроводности наружные стены зданий и сооружений должны выполняться из материалов низкой теплопроводности. К материалам, которые могут снизить теплопроводность наружных стен зданий и сооружений, относятся пористые бетоны.

Однако в настоящее время данные бетоны практически не применяются в монолитном домостроении.

Ранее [1–5] установлено, что введение в состав бетона комплексного ПАВ, представляющего собой дисперсную систему «грубодисперсное ПАВ на основе железа – органический компонент», приводит к увеличению прочности данного бетона. Эти бетоны обладают целым рядом специальных свойств, которые отличают их от традиционных бетонов, поэтому и технология возведения строительных конструкций с использованием этих бетонов отличается от технологии аналогичных работ с применением традиционных бетонов. Широко применяемые для получения пористых бетонов газообразователи имеют высокую стоимость, поэтому вопрос применения в качестве составляющих пористого бетона отходов промышленности, при обеспечении требуемого качества бетона, достаточно актуален.

С этой точки зрения интерес вызывают полученные нами данные о способности отходов горнообогатительных комбинатов к газовыделению при введении их в систему «гидравлическое вяжущее – вода» [2, 3], а также известные данные [4] о том, что при контакте перекиси водорода с железом происходит бурное газовыделение за счет разложения перекиси.

© О. Б. Настич, 2012

Следовательно, использование в качестве кремнеземистого компонента газобетона на пергидроле отходов обогащения железных руд позволит получать такие бетоны с пониженным расходом пергидроля и достаточными физико-механическими свойствами.

В процессе выполнения исследований установлено, что использование в качестве кремнеземистого компонента газобетона на пергидроле отходов обогащения железных руд приводит к снижению расхода газообразователя – пергидроля (рис. 1). При этом полученные бетоны обладают прочностью (для соответствующей плотности), удовлетворяющей требованиям норм на данный вид бетонов (рис. 2):

плотность, кг/м^3	Прочность при сжатии, МПа
500	1,75–2,50
600	2,0–3,5
700	2,5–14,0
800	3,0–14,2

Увеличение объема таких бетонов в процессе газовыделения составляет 100–150 %.

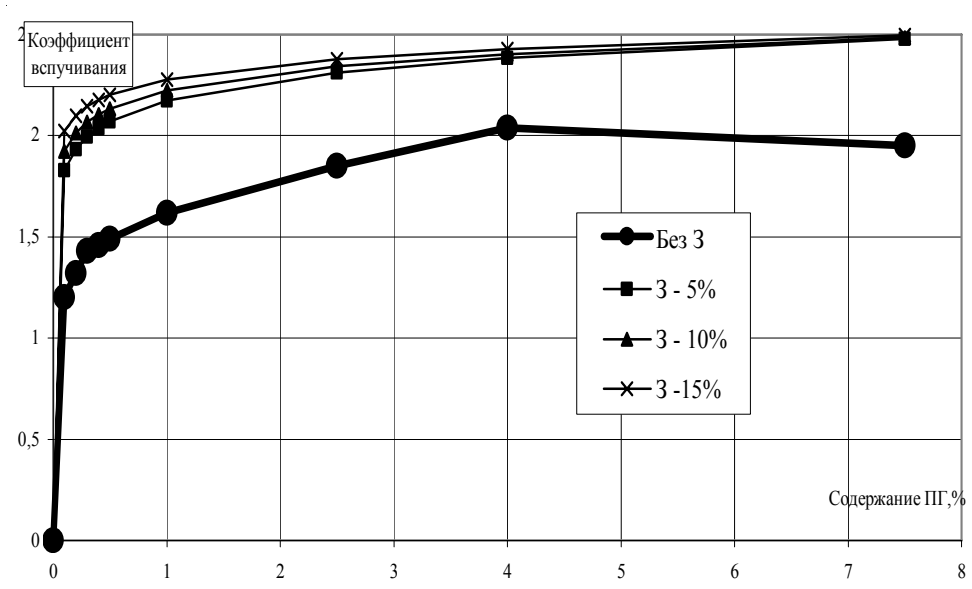


Рисунок 1 – Влияние содержания железосодержащего компонента (З) на степень вспучивания системы «портландцемент – пергидроль (ПГ)».

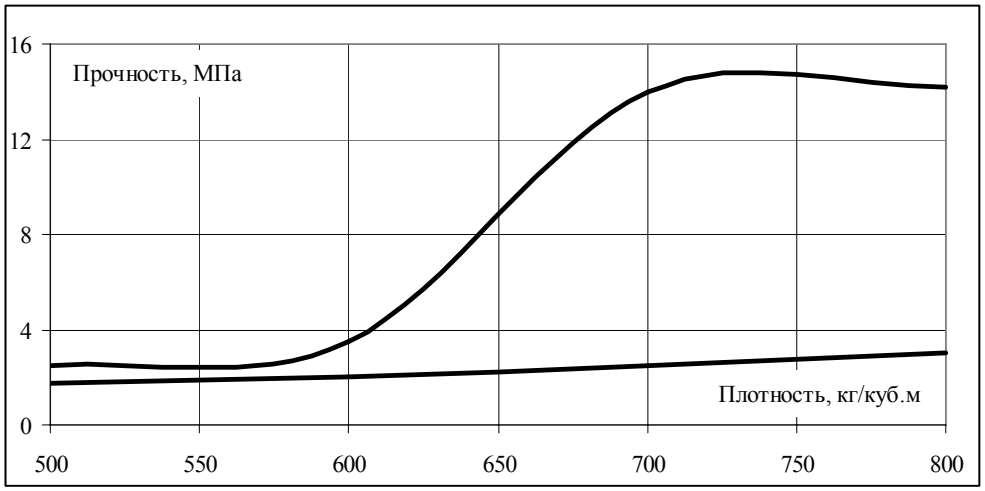


Рисунок 2 – Взаимосвязь прочности и плотности окисленного газобетона.

Проведенными исследованиями установлено, что полученными бетонами возможно производить бетонирование конструкций высотой до 3 000 мм, т. е. практически на высоту помещений.

Устройство стен из данного бетона производится традиционными методами монолитного домостроения с одним лишь отличием, что опалубка заполняется газобетонной смесью на 0,45–0,50 высоты стены. В дальнейшем, при газообразовании в бетоне, его объем увеличивается и он заполняет всю полость формы, т. е. образует стеновое ограждение.

При этом в качестве несъемной, как внутренней, так и наружной опалубки возможно использование листовых отделочных материалов, которые обладают водостойкостью и водонепроницаемостью, т. е. в процессе эксплуатации будут выполнять роль защитного покрытия газобетона. При утеплении стен существующих зданий достаточно устройство наружной опалубки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин, А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук / Шишкин А. А. – Кривой Рог, 2003. – 336 с.
2. Шишкин, А. А. Бетоны на основе шламов обогащения железных руд и щелочного компонента [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / А. А. Шишкин. – Кривой Рог, 1989. – 177 с.
3. Шишкин, А. А. Пути повышения прочности пористых бетонов [Текст] / А. А. Шишкин // Вісник ОДАБА. – Одеса : Місто майстрів, 2009. – Вип. 35. – С. 390–394.
4. Шишкин, А. А. Поризованные бетоны для ремонта строительных конструкций [Текст] : Монография / А. А. Шишкин, Ю. И. Чабан. – Кривой Рог : Минерал, 2005. – 160 с.
5. Ревеш, П. Д. Газобетон на пергидроле [Текст] / П. Д. Ревеш, Э. Я. Эршлер. – М. : Госстройиздат, 1961. – 42 с.

Получено 25.11.2011

О. Б. НАСТИЧ

МІЦНІСТЬ ОКИСЛЕНОГО ГАЗОБЕТОНУ

Криворізький національний університет

Наведені результати досліджень пористого бетону, що включає речовини, які містять залізо, і речовини, що викликають виділення газу. В результаті проведених експериментів встановлено, що введення в пористий бетон речовин, що містять залізо, отримане на основі алюмінієвого порошку, приводить до збільшення його міцності. Заміна алюмінієвого порошку на речовини, що приводять до окислення заліза, дозволяє отримати пористий бетон, який має міцність, яка значно перевищує міцність пористого бетону, що має в своєму складі речовини, що містять залізо, але отримані на основі алюмінієвого порошку. Дія отриманої добавки, яка складається з речовини, що містить залізо, і окислювача, полягає в підвищеному утворенні речовин, які містять значну кількість хімічно зв'язаної води. В результаті опрацювання експериментальних даних отримані рівняння, що зв'язують міцність отриманого пористого бетону із вмістом речовини, що містить залізо, і окислювача. Точність прогнозування міцності бетону на підставі отриманих рівнянь дозволяє застосовувати їх при проектуванні складу бетону.

пористий бетон, залізо, міцність, експеримент, окислювач, алюмінієвий порошок

OLEG NASTICH

DURABILITY OF THE OXIDIZED GAS-CONCRETE

Krivoy Rog National University

The results of researches of porous concrete including stufts, which contain iron and stufts, causing gas emission, have been given. As a result of the conducted experiments, it has been established that infusion of stufts containing iron received on basis of aluminium powder, lead to increase of his durability. Changing of aluminium powder by stufts, resulting to oxidization of iron, allows to recover porous concrete which keeps durability, which exceeds durability of porous concrete, having stufts procured on the basis of aluminium powder and containing iron. The action of the procured addition which consists of stuft containing iron and oxidant consists in increased forming of stufts which contain significant quantity of chemically bound-water. As a result of processing of experimental data the formulas joined together durability of the procured porous concrete and content of stufts, containing iron and oxidant, have been recovered. Exactness of forecast of durability of concrete on the basis of obtained formulas allows to apply them at planning of concrete composition.

porous concrete, iron, durability, experiment, oxidant, aluminium powder

Настич Олег Борисович – кандидат технических наук, доцент кафедры сопротивления материалов и строительной механики Криворожского национального университета. Научные интересы: физико-механические свойства строительных материалов и изделий.

Настич Олег Борисович – кандидат технічних наук, доцент кафедри опору матеріалів та будівельної механіки Криворізького національного університету. Наукові інтереси: фізико-механічні властивості будівельних матеріалів і виробів.

Oleg Nastich – PhD (Eng), Associate Professor; Department of of Resistances of Materials and Building Mechanics, Krivoy Rog National University. Scientific interests: physical and mechanical properties of building materials and products.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали
Випуск 2012-1(93)

УДК 532. 781-785-548.1

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ, В. В. ДРЁМОВ, В. В. ОСТАПЕНКО, В. А. ПОСТНИКОВ, А. Ю. СОБОЛЕВ, Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Низкомолекулярные органические вещества представляют большой интерес для использования их в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе фазовых переходов. Основной методикой исследования фазопереходных свойств при отборе веществ для теплоаккумулирования выступает циклический термический анализ. В статье представлены данные по работе экспериментальной теплоаккумулирующей установки с использованием парафина в качестве ТАМ.

теплоаккумулирующие материалы, фазовые переходы, термические методы анализа

В связи с проблемой исчерпания ресурсов основных энергоносителей, в первую очередь нефти и газа, а также ограниченностью перспектив развития гидро- и атомной энергетики, во многих странах мира ведутся исследования по расширению использования альтернативных источников энергии [1]. В широком круге задач этого направления весьма актуальны задачи технологии теплоаккумулирования на основе скрытой теплоты ΔH_L фазового перехода жидкость ↔ твердое тело. Теплоаккумулирующие материалы широко используются в строительной сфере: в установках для кондиционирования помещений, при изготовлении панелей для утепления полов, стен и др.

Согласно данным литературы [2–4], эффективными теплоаккумулирующими материалами (ТАМ), накапливающими теплоту за счет процесса плавления, а отдающие её за счет кристаллизации, являются различные химические соединения, в том числе органические вещества и их смеси. Для использования в качестве ТАМ к веществам предъявляют ряд требований, существенными из которых являются: достаточно высокая энтальпия плавления ΔH_L; незначительное переохлаждение ΔT^- при кристаллизации; хорошая воспроизводимость фазопереходных свойств на протяжении большого числа циклов плавления и кристаллизации; удовлетворение нормам экологической безопасности, дешевизна и др. В таблице 1 даны характеристики наиболее распространенных органических веществ, используемых в качестве ТАМ [2–3].

Центральным методом исследования материалов с целью их использования в качестве ТАМ является циклический термический анализ (ЦТА). Суть данного метода заключается в том, что в условиях постоянства скорости нагрева и охлаждения на одном образце проводятся сотни непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. При этом нижняя граница термоцикла фиксируется, а верхняя, лежащая выше температуры плавления T_L, в зависимости от задачи, может меняться от цикла к циклу на заданную величину либо также оставаться строго фиксированной. В частности, на рис. 1 приведены серии кривых ЦТА для пальмитиновой (кривая 1) и бензойной (кривая 2) кислот с фиксированными нижней и верхней границами термоцикла. Как видно из данного рисунка, метод ЦТА позволяет контролировать и сопоставлять от цикла к циклу температуру плавления T_L и минимальную температуру переохлаждения расплава T_m, тем самым определяя существенный кинетический и термодинамический параметр кристаллизации – переохлаждение $\Delta T^- = T_L - T_m$. Величина ΔT^- также является значимым параметром и для технологии теплоаккумулирования: управление данной величиной позволяет влиять на процесс кристаллизации. Как видно из рис. 1, у пальмитиновой

© В. Д. Александров, В. В. Дрёмов, В. В. Остапенко, В. А. Постников, А. Ю. Соболев, Н. В. Щебетовская, 2012

Таблица 1 – Характеристики органических веществ, используемых в качестве ТАМ

№	Вещество	Химическая формула кристаллогидрата	Плотность, кг/м^3	Температура плавления T_L, °С	Теплота плавления ΔH_L, кДж/кг
1	Бензойная кислота	C_6H_5COOH	1 266 (15 °С)	122,4	147
2	Декановая кислота	$CH_3(CH_2)_8COOH$	886 (40 °С)	31,5	163
3	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	1 180 (0 °С)	71,1	190
4	Коричная кислота	$C_6H_5CH = CHCOOH$	1 247 (4 °С)	133	153
5	Нафталин	$C_{10}H_8$	1 025 (20 °С)	80,3	147
6	Пальмитиновая кислота	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	853 (62 °С)	62,9	212
7	Парафин (Т-3)	–	–	54÷56	–
8	Стеариновая кислота	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	849 (70 °С)	69,4	215
9	Уксусная кислота	CH_3COOH	1 049 (20 °С)	16,7	192
10	Эйкозан	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	775 (40 °С)	36,8	–

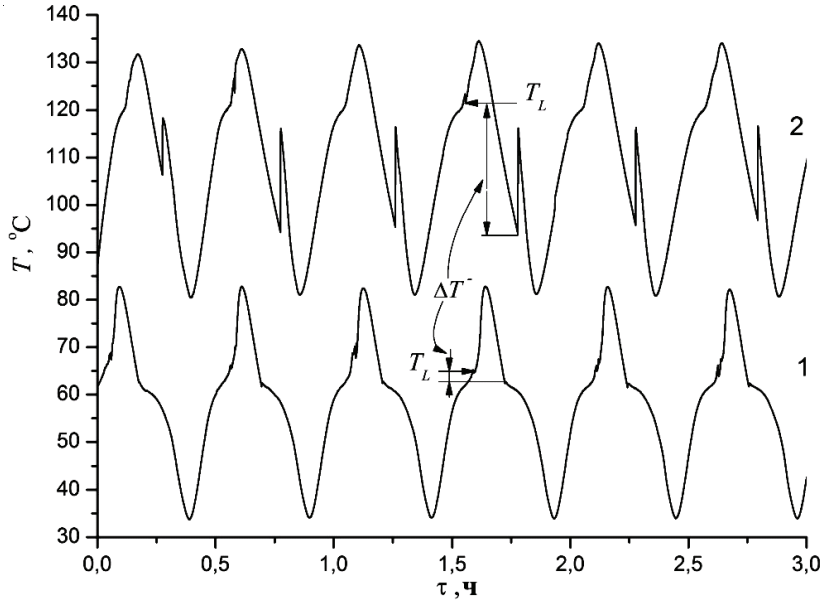


Рисунок 1 – Серия кривых нагревания и охлаждения, характеризующих плавление и кристаллизацию пальмитиновой (1) и бензойной (2) кислот.

кислоты наблюдаются небольшие переохлаждения – до 3 К, а у бензойной кислоты величина ΔT^- достигает 35 К.

Важной задачей является подбор теплоаккумулирующих материалов с необходимыми физико-химическими свойствами. Упомянутые выше пальмитиновая и бензойная кислоты, а также вещества из группы парафинов удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к ТАМ, однако для каждой марки вещества имеют место индивидуальные теплофизические характеристики (T_L, ΔH_L, ΔT^- и пр.), что не вполне отражено в литературе. Кроме того, практически отсутствуют данные об исследовании влияния числа термоциклов на фазопереходные параметры этих материалов.

Методами ЦТА и дифференциально-термического анализа (ДТА) для парафина марки Т-3 (очищенный технический) проведены исследования температуры плавления T_L, удельной энтальпии плавления ΔH_L и величины предкристаллизационного переохлаждения ΔT^-, а также устойчивости этих параметров относительно длительного термоциклирования относительно T_L. Согласно ГОСТ 23683-89 парафин Т-3 не содержит токсичных примесей и имеет температуру плавления T_L= 50÷56 °С. В литературе практически отсутствуют данные по величине ΔH_L. Для длительного термоциклирования использовали образец массой 1,00 г, который помещался в стеклянную пробирку, герметизированную пробкой с протянутой сквозь неё термопарой. Для измерения температуры использовали ХА-термопары диаметром 0,2 мм. Термоциклирование проводили в интервале температур от 30 до 80 °С со средней скоростью нагрева – охлаждения 0,05 К/с. Ошибка в измерении

температуры не превышала 0,6 К. Всего было проделано свыше 600 термоциклов плавления и кристаллизации. Данные исследования парафина методами ЦТА и ДТА приведены в таблице 2. Как видно из этой таблицы, параметры фазового перехода ведут себя стабильно в рамках проведенного количества термоциклов. Таким образом, парафин марки Т-3 можно использовать в качестве ТАМ с длительным сроком эксплуатации.

Таблица 2 – Фазопереходные параметры парафина марки Т-3, установленные методом ДТА: T_x – температура первого пика эндо-эффекта при нагревании, T_L – температура плавления, T_m – минимальная температура переохлажденного расплава, T_S – температура максимума экзо-эффекта, ΔT^- – переохлаждение жидкой фазы, ΔH_L – удельная теплота плавления

№ термоцикла	T_x, °С	T_L, °С	T_m, °С	T_S, °С	ΔT^-,К	ΔH_L, кДж/кг
2	33,0	55,5	53,0	50,0	2,5	130
310	32,1	55,1	52,7	50,1	2,4	142
620	35,0	54,5	52,5	49,0	2,0	134

Полученные характеристики были учтены при испытании парафина в качестве ТАМ на экспериментальной установке, подробно описанной в работе [5]. На рис. 2 приведены экспериментальные кривые нагрева и охлаждения тепловой установки с 2,30 кг парафина марки Т-3. В процессе записи данных кривых температура воздуха в лаборатории была 16 °С. Кривая 1 характеризует нагрев теплоносителя (вода) от комнатной температуры до 95 °С и охлаждение до 35 °С. В фазе остывания генератор тепла мощностью 1,2 кВт был отключен, а циркуляционный насос весь цикл работал в режиме расхода теплоносителя со скоростью 2,2 л/мин. Как видно из рис. 2, длительность фазового превращения данного количества парафина в теплообменнике составила около 3 часов, а охлаждение теплоносителя от максимальной температуры прогрева до 35 °С произошло за 5 часов.

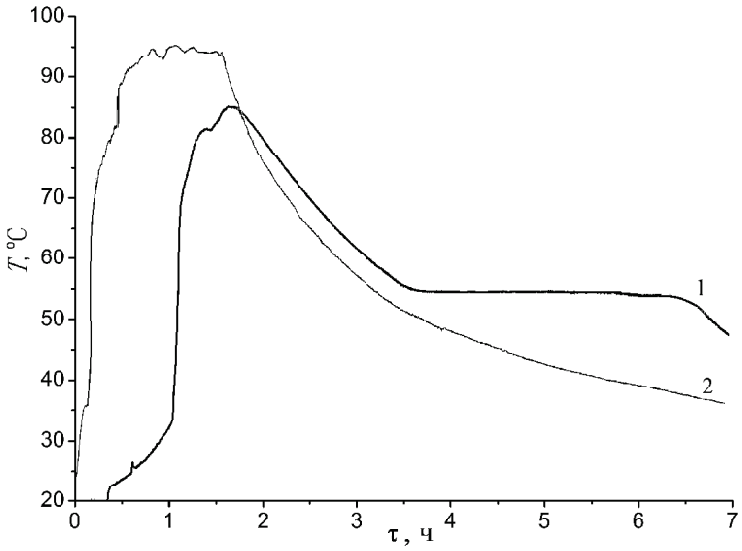


Рисунок 2 – Экспериментальные температурные кривые, характеризующие разогрев и охлаждение парафина в теплообменнике (кривая 1) и теплоносителя (кривая 2).

В заключении можно отметить, что сконструированная и изготовленная установка для аккумулирования тепла на основе фазовых переходов в веществах является эффективной, о чем свидетельствуют данные графиков на рис. 2. Парафин марки Т-3, используемый в качестве ТАМ, является хорошим и надежным материалом для длительного использования с границами фазового перехода от 49 до 56 °С. Время остывания теплоносителя можно повысить за счет увеличения массы ТАМ, подбора материала с более высокими значениями теплоемкости и энтальпии плавления, а также путем повышения эффективности отдачи тепла от ТАМ. В этом направлении авторами в настоящее время ведутся исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голицын, М. В. Альтернативные энергоносители [Текст] / М. В. Голицын, А. М. Голицын, Н. В. Пронина. – М. : Наука, 2004. – 159 с.
2. Левенберг, В. Д. Аккумулирование тепла [Текст] / В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач, В. А. Гольстрем. – К. : Техника, 1991. – 112 с.
3. Kenisarin, M. Solar energy storage using phase change materials [Текст] / M. Kenisarin, K. Mahkamov // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2007. – № 11. – P. 1913–1965.
4. Sharma, S. D. Latent heat storage materials and systems: a review [Текст] / S. D. Sharma, Kazunobu Sagara // International Journal of Green Energy. – 2005. – № 2. – P. 1–56.
5. Аккумулирование тепла на основе фазовых переходов в материалах для использования в устройствах формирования комфортного микроклимата на железнодорожном транспорте для работы локомотивных бригад [Текст] / В. Д. Александров, А. В. Лукьянов, В. А. Постников [и др.] // Збірник наукових праць Донецького інституту залізнодорожного транспорту. – 2011. – Вип. 27. – С. 126–133.

Получено 27.11.2011

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ, В. В. ДРЬОМОВ, В. В. ОСТАПЕНКО, В. А. ПОСТНІКОВ, О. Ю. СОБОЛЄВ, Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА

ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНІЧНИХ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН ЯК ТЕПЛОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Низькомолекулярні органічні речовини становлять великий інтерес для використання їх як теплоакумулювальні матеріали (ТАМ) на основі фазових переходів. Основною методикою дослідження фазоперехідних властивостей при відборі речовин для теплоаккумулювання виступає циклічний термічний аналіз. У статті надані дані з роботи експериментальної теплоакумулювальної установки з використанням парафіну як ТАМ.

теплоакумулювальні матеріали, термічні методи аналізу, фазові переходи

VALERY ALEKSANDROV, VLADIMIR DRYOMOV, VITALIY OSTAPENKO, VALERIY POSTNIKOV, ALEXANDR SOBOLEV, NATALIYA SCHEBETOVSKAYA

USING ORGANIC LOW MOLECULAR WEIGHT SUBSTANCES AS HEAT-RETAINING MATERIALS ORIENTED ON CHANGE OF PHASE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Low molecular weight organic substances are of great interest for use as heat-retaining materials oriented on phase change (PCM). The main method of phase transition properties research at materials selection is a cyclic thermal analysis. The article presents data on the work of experimental heat-retaining installations using paraffin as the PCM.

phase change, heat-retaining materials, thermal methods of analysis

Александров Валерій Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Академік академії наук Вищої школи України, Міжнародний експепрт в галузі фізики та хімії кристалів (США). Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Дрьомов Володимир Володимирович – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики й фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теплофізика процесів масової кристалізації.

Остапенко Віталій Валерійович – асистент кафедри теплотехніки, теплогазопостачання та вентиляції Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: енергоощадні технології в системах теплопостачання.

Постніков Валерій Анатолійович – кандидат хімічних наук, доцент, докторант кафедри фізики й фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Соболєв Олександр Юрійович – асистент кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Щебетовська Наталія Віталіївна – аспірант кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

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: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Дремов Владимир Владимирович – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: теплофизика процессов массовой кристаллизации.

Остапенко Виталий Валериевич – ассистент кафедры теплотехники, теплогазоснабжения и вентиляции Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: энергосберегающие технологии в системах теплоснабжения.

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Соболев Александр Юрьевич – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Щебетовская Наталья Витальевна – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Valery Aleksandrov – DSc (Eng), Professor; Head of the Department of Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. The Academician of an Academy of Sciences of the Higher school of Ukraine, the International Expert in the field of physics and chemistry of crystal substances (USA). Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Vladimir Dryomov – Ph.D., Associate Professor; Department of Physics and Materials Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Research interests: thermal physics of mass crystallization processes.

Vitaliy Ostapenko – the Assistant; Department of Heat-Engineering, Heat and Gas-Supply and Ventilation, Donbas National Academy of Civil Engineering and architecture. Scientific interests: energy saving technologies in a heat supply systems.

Valeriy Postnikov – Ph.D., Associate Professor; Ph.D student; Department of Physics and Materials Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Research interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Alexandr Sobolev – Assistant; Department of Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Nataliya Schebetovskaya – Assistant; Department of Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

УДК 625.855.3

АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОСТРУКТУРЫ АСФАЛЬТОБЕТОНА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ДОЛГОВЕЧНОСТИ

Показано, что основными дефектами покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог в Ираке под действием погодно-климатических факторов и транспортных нагрузок являются пластические деформации (волны, наплывы, колейность) и усталостные трещины. Рассмотрен механизм и основные факторы усталостного разрушения асфальтобетонных покрытий. Установлено, что из существующих способов обеспечения способности асфальтобетонного покрытия противостоять сдвиговым деформациям и усталостному разрушению является оптимизация полиструктур асфальтобетона и активация поверхности минеральных частиц бетона раствором этиленглицидилакрилата совместно с модификацией нефтяного дорожного битума данным реактопластом. Рассмотрены явления и процессы, происходящие в системах: «нефтяной дорожный битум – этиленглицидилакрилат»; «битумополимерное вяжущее – активированная этиленглицидилакрилатом поверхность минерального материала».

автомобильные дороги, покрытия нежестких дорожных одежд, транспортные нагрузки, усталостное разрушение, нефтяной дорожный битум, этиленглицидилакрилат, механоактивированный минеральный материал, модифицированный асфальтобетон

В работе [1] рассмотрены погодно-климатические условия и транспортные нагрузки на покрытия магистральных нежестких дорожных одежд в Республике Ирак. Сформулированы требования к асфальтобетонам, способным противостоять сдвиговым нагрузкам. В то же время характерными дефектами нежестких дорожных одежд в условиях Республики Ирак являются и усталостные трещины. Усталостный процесс в слабосвязанных слоях нежесткой дорожной одежды обусловлен постепенным накоплением, прежде всего, в коагуляционных связях вторичных (остаточных) напряжений. В основе механизма их возникновения является неоднородность прочности структурных связей и природа процесса деформирования среды [2]. Если два взаимосвязанных, но разных по качеству, структурных элемента нагружаются в пределах границы упругости или один переходит через границу упругости, то исчезновение деформаций этих элементов при снятии нагрузки должно было бы идти по разным графикам. К тому же во втором случае первый должен дать остаточную деформацию. Но, следуя принципу совместности работы всей системы, остаточные деформации её структурных элементов после разгрузки не могут быть разными. Система имеет общую, осредненную остаточную деформацию. При этом не один из взаимосвязанных структурных элементов не получает упругой деформации, которая отвечала бы ненагруженному состоянию, и в этих элементах появляются остаточные деформации в соответствие с превышением или недостаточностью обратимых деформаций. Повторные циклы «нагрузка – разгрузка» приводят к постепенному накоплению остаточных нагрузок, которые ведут к облегчению условий достижения в отдельных областях слоя дорожной одежды местного граничного равновесия и связанного с этим неравномерного накопления остаточных деформаций [2, 3].

Процесс разрушения до наступления предельного состояния в виде сетки трещин в полосе наката включает три стадии [4, 5]:

– накопление микротрещин в подошве пакета монолитных слоев в полосе наката до образования макротрещин;

© Ахмед Талиб Мутташар Мутташар, 2012

– распространение макротрещин в вертикальном и продольном направлениях с выходом их на поверхность покрытия;

– появление рядом вторичных продольных трещин, пересекающих продольные, с образованием сетки трещин.

Как показано в работе [3], определяющим внутренним фактором сопротивляемости асфальтобетонов многократным повторным нагрузкам является вид и свойства органического вяжущего (1):

$$N = \left(\frac{\varepsilon_{\sigma}^{\max}}{\varepsilon} \right)^{n}, \tag{1}$$

где N – количество повторных нагрузок, вызывающих разрушение материала;
ε – максимальная амплитуда относительной деформации пленочного битума при каждом цикле «нагрузка – разгрузка»;
$\varepsilon_{\sigma}^{\max}$ – максимальная относительная деформация в битумной пленке от нагрузки, однократное кратковременное приложение которой разрушает образец материала;
n – константа для данного материала.

Величина $\varepsilon_{\sigma}^{\max}$ зависит от растяжимости данного битума при определенных температурных условиях и характеризует прочность битумной пленки и толщину её структурированной зоны [3, 6, 7]. Поэтому при прочих равных условиях выносливость N битумоминерального материала будет тем выше, чем меньше величина среднего относительного удлинения ε_{σ} битумных пленок в каждом цикле повторного нагружения.

Относительные деформации образца асфальтобетонного слоя ε и содержания в нем битума b взаимосвязаны:

$$\varepsilon_{\sigma} = \frac{K\varepsilon}{b}, \tag{2}$$

где b – содержание битума в смеси по объему (в долях единицы);
K – некоторая постоянная, которая может зависеть от зернового состава минерального материала.

Аналитические и экспериментальные исследования, выполненные в работах [8, 9] показали, что содержание битума, обеспечивающее наибольшую выносливость асфальтобетонного слоя, несколько превышает то количество органического вяжущего, которому соответствует максимальный модуль упругости материала этого слоя.

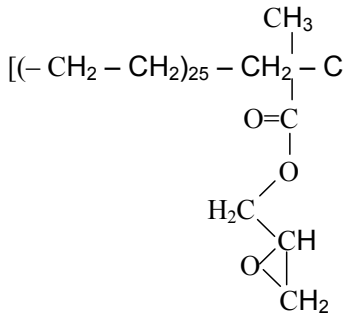
Таким образом, для обеспечения сдвигоустойчивости и усталостной прочности необходимо проектировать поровую макроструктуру асфальтобетона, в которой эффективно используются как свойства пленок органического вяжущего, разделяющих полидисперсные минеральные частицы, так и пространственного каркаса, образованного зернами щебня, способствующего повышению сдвигоустойчивости за счет увеличения плоскостей скольжения и их шероховатости (достигаются максимальные значения модуля деформации, предела прочности, внутреннего трения и зацепления – составы профессора В. А. Золотарева [10, 11]).

Важнейшей составляющей структуры сдвигоустойчивого и усталостнопрочного асфальтобетона является контактная зона – зона взаимодействия органического вяжущего с поверхностью минеральных материалов. Поэтому модификация пленочного битума полимерами и интенсификация процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз «битумополимерное вяжущее – минеральный материал» (механоактивацией, например, минерального порошка растворами олигомеров или полимеров) позволит значительно повысить сдвигоустойчивость и усталостную прочность асфальтобетона. Следовательно, в асфальтобетоне необходимо создать устойчивый пространственный минеральный каркас, деформационно-релаксирующее с высокими адгезионно-когезионными свойствами асфальто-вяжущее вещество, а объем остаточных пор в бетоне должен быть минимальным [12–15].

Из существующих веществ и материалов, используемых для комплексной модификации микроструктуры асфальтобетонов, в частности для модификации битумов термопластов [16, 17], термоэластопластов [11, 13, 18], реакционных термопластов [16, 19–21], а для активации поверхности минеральных материалов битумов совместно с катионоактивными ПАВ, растворов олигомеров, содержащих функциональные группы или растворов полимеров [12, 13, 14, 15, 21] наиболее эффективным полимером является реакционноспособный термопласт – этиленглицидилакрилат ЭГА (торговая марка Элвалой АМ; производитель американская фирма «Dupon») [19–21].

Этиленглицидилакрилат представляет собой полимер, у которого этиленовая основа модифицирована глицидилакрилатом $(CH_2{=}\underset{COOR}{CH})$ и придает системе эластичность, а глицидиловая (эпоксидная группа $R = CH_2 - \underset{O}{CH} - CH_2$ придает стабильность системе в результате взаимодействия с компонентами битума).

В работе [22] приведен метакрилатный фрагмент из соображений доступности глицидилметакрилата, который выпускается в промышленном масштабе (3).



(3)

Молекулярная масса фрагмента M = 842.

Исходя из данных по растворимости и температуры плавления (≈ 60 °C), n ≈ 10...20. Область плавления размыта, что свидетельствует о широком молекулярно-массовом распределении полимерных цепей, от M ≈ 8 000 до M ≈ 16 000.

Наиболее глубокие исследования комплексной модификации нефтяного дорожного битума этиленглицидилакрилатом, совместно с полифосфорной кислотой и механоактивацией шламов нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол, выполнены в Донбасской национальной академии строительства и архитектуры [22]. В то же время для максимальной реализации потенциальных свойств асфальтобетона с комплексной модификацией микроструктуры целесообразно в качестве минерального порошка (МП) использовать МП, полученный помолом плотного известняка, а в качестве модификатора – активатора поверхности МП использовать раствор этиленглицидилакрилата, потому что полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол и шламы нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов характеризуются высокой неоднородностью состава структуры и свойств.

В связи с этим необходимо: сформулировать теоретические положения о предполагаемых закономерностях формирования структуры сдвигоустойчивого и усталостнопрочного асфальтополимербетона с комплексно-модифицированной микроструктурой; исследовать процессы структурообразования в системе: «битум – этиленглицидилакрилат – модификатор поверхности минеральных материалов»; установить оптимальные концентрации этиленглицидилакрилата в нефтяном дорожном битуме и на поверхности минерального порошка; определить оптимальные температурные режимы укладки асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой; изучить физико-механические и деформационно-прочностные свойства бетонов, содержащих битумополимерное вяжущее и минеральный порошок, поверхность которого активирована этиленглицидилакрилатом.

В частности, комплексное регулирование микроструктуры асфальтобетона одновременной модификацией дисперсионной среды нефтяных дорожных битумов и поверхности минеральных материалов этиленглицидилакрилатом позволяет значительно повысить адгезию контактного слоя бетона, представленного битумополимерным вяжущим веществом, что должно обеспечить повышенную сдигоустойчивость и способность противостоять усталостному раскрытию трещин асфальтобетонного покрытия.

При измельчении плотного известняка в минеральный порошок в среде раствора этиленглицидилакрилата можно предположить следующие явления. Механическое диспергирование карбонатных горных пород приведет к появлению в поверхностных слоях ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}. Наряду с явлением аморфизации выделяется CO_2 и образуются CaO, $Ca(OH)_2$ [23, 24]. Реакционная поверхность твердых тел при их измельчении возрастает вследствие возникновения новых поверхностей, изменения структуры поверхностного слоя, образования свободных радикалов, ионов, которые легко вступают в химическое взаимодействиие с обычными насыщенными молекулами.

Так как минеральные материалы подвергаются механоактивации в среде реакционноспособного этиленглицидилакрилата, в котором из-за неравномерного распределения внутренних напряжений

или локализации энергии удара на отдельных участках полимерной цепи возникают критические напряжения и происходит разрыв ковалентных связей С–Н, С–О, то образуются активные частицы – свободные радикалы, ионы, ион-радикалы [25]. Возможна прививка полимера к поверхности минерального порошка.

Взаимодействие между катионами кальция и Элвалоем АМ может также идти по донорно-акцепторному механизму, так как ионы кальция имеют свободные орбитали, а этиленглицидилакрилат содержит атомы кислорода с неподеленной парой электронов.

Концентрация этиленглицидилакрилата на поверхности минерального порошка будет оптимальной, когда адгезия его к поверхности минерального порошка будет максимальна [13, 14, 21, 22, 26].

Важную роль в формировании структуры минерального остова асфальтобетона играют песок и щебень. В частности, щебень выполняет роль высокопрочного структурообразующего компонента, который заполняет наибольший объем бетона. Песок же заполняет основной объем пустот в щебенчатом каркасе, повышает удобоукладываемость асфальтобетонной смеси (способствует переводу трения скольжения в трение качения). Снижает напряжение в монолите при уплотнении асфальтобетонной смеси. В то же время применяемые естественные кварцевые пески имеют окатанную гладкую поверхность и обладают неудовлетворительным сцеплением с битумом. Зерна песка не оказывают структурирующего влияния на пограничные битумные слои и, естественно, не выполняют существенную структурообразующую роль в асфальтовом бетоне [10, 12, 13].

Более того, непрочно связанные с битумом, зерна песка и щебня легко выкрашиваются из покрытия, что приводит к его преждевременному разрушению. Окатанная форма песка и гладкая поверхность зерен приводит к существенному снижению величины внутреннего трения, а, следовательно, к снижению сдвигоустойчивости асфальтобетона. Одним из эффективных способов физико-химической активации песка является его совместное дробление с гидратированной известью (4,5 % $Ca(OH)_2$ от массы песка) [12]. Это приводит к повышению предела прочности при сжатии в 1,3 раза вследствие образования на поверхности свежеобразованных поверхностей низкоосновных гидросиликатов кальция и кальциевых мыл синтетических жирных кислот.

При обработке же растворами этиленглицидилакрилата кварцевых песков и гранитного щебня, основным компонентом которых является SiO_2 (с тетраэдрами SiO_2 обычно структурно связаны поверхностные гидроксильные группы), эпоксидные группы Элвалоя АМ будут взаимодействовать с поверхностью кислых горных пород по схеме (4) [27].

$$\text{>Si} - \text{OH} + - \underbrace{\text{CH}_2 - \text{CH}}_{\text{O}} - \rightarrow \text{>Si} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H} - \qquad (4)$$

Хемосорбционное взаимодействие приведет к высокой адгезии эпоксисодержащих олигомеров к поверхности кварцевого песка и щебня из гранита. В частности, сопротивление сдвига в системе «кислый заполнитель-эпоксидная смола» составляет 30–37 МПа [27].

Это должно привести к существенному росту прочности модифицированного асфальтополимербетона, а также сдвигоустойчивости и усталостной прочности.

Нефтяной дорожный битум и этиленглицидилакрилат термодинамически совместимы, так как параметры совместимости алкановых фракций органического вяжущего и полимера близки $\delta_б = \delta_{эл}$, $16{,}3 \approx 15{,}9 (МДж/м^3)^{0,5}$, что обеспечивает получение при оптимальных температурно-временных режимах концентрированного раствора полимера.

Модификация поверхности МП этиленглицидилакрилатом приведет к максимальному ее сродству с битумополимерным вяжущим, что обеспечит полное смачивание ее БПВ (коэффициент растекания органического вяжущего на поверхности механоактивированного минерального порошка будет стремится к нулю). Произойдет максимальное сближение битумополимерного вяжущего и олеофильной поверхности МП (расстояние менее $5 \cdot 10^{-10}$ м), на котором могут проявиться все виды межмолекулярных взаимодействий.

Структурно-упрочненный слой полимера на поверхности МП повысит адгезию БПВ к поверхности минерального порошка вследствие увеличения количества контактов сегментов пластифицированных надмолекулярных образований этиленглицидилакрилата с активными центрами олеофильной поверхности, аутогезии надмолекулярных образований этиленглицидилакрилата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмед Талиб Мутташар. О критериях сдвигоустойчивости дорожных асфальтобетонов в условиях республики Ирак [Текст] / Ахмед Талиб Мутташар // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук.

праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 163–167.
2. Кизима, С. С. Основи експлуатації автомобільних доріг [Текст] / С. С. Кизима. – К. : НТУ, 2002. – 232 с.
3. Радовский, Б. С. Влияние содержания вяжущего на выносливость битумно-минерального слоя при изгибе [Текст] / Б. С. Радовский // Проблемы механики дорожно-строительных материалов и дорожных одежд. Избранные труды / Б. С. Радовский. – К. : Полиграф Консалтинг, 2003. – С. 91–94.
4. Бахрах, Г. С. Сопоставительная модель оценки сроки службы дорожных одежд нежесткого типа по критерию усталостного растрескивания при их конструировании [Текст] / Г. С. Бахрах // Тр. ГП РосдорНИИ. – 1998. – Вып. 9. – С. 51–59.
5. Бахрах, Г. С. Проектирование нежестких дорожных одежд по критерию усталостного растрескивания [Текст] / Г. С. Бахрах // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2008. – № 2. – С. 51–59.
6. Сааль, А. О. Особенности изгиба асфальтобетонного покрытия при кратковременных нагрузках [Текст] / А. О. Сааль // Труды СоюздорНИИ. – М. : Транспорт, 1964. – Вып. 3. – С. 19–26.
7. Калашникова, Т. Н. Прочностные и деформативные характеристики песчаного асфальтобетона при воздействии повторных нагрузок [Текст] / Т. Н. Калашникова // Труды ГипродорНИИ. – 1970. – Вып. 1. – С. 49–54.
8. Taylor, I. F. Could fatigue de a problem in flexible pavement? [Текст] / I. F. Taylor, P. S. Pell // Road and road construction. – 1969. – V. 8. – P. 12–16.
9. Raithby, K. D. Laboratory fatigue test on roiled asphalt and their relation to traffic loading [Текст] / K. D. Raithby // Road and road construction. – 1972. – V. 8. – P. 7–10.
10. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Вища шк., 1977. – 115 с.
11. Золотарев, В. А. О взаимосвязи свойств битумополимерных вяжущих и сдвигоустойчивости асфальтобетона [Текст] / В. А. Золотарев, С. А. Чугуенко, А. В. Галкин // Автошляховик України. – 2004. – № 3. – С. 25–30.
12. Гезенцвей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов [Текст] / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Стройиздат, 1971. – 256 с.
13. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев. – Макеевка : ДонГАСА, 1998. – 226 с.
14. Братчун, В. И. Модифицированные асфальтобетоны повышенной сдвигоустойчивости [Текст] / В. И. Братчун, Эль-Хаг Адиль Ибрагим // Автошляховик України. – 1998. – № 2. – С. 51–52.
15. Братчун, В. И. Модифицированные горячие литые асфальтополимербетонные смеси [Текст] / В. И. Братчун, Н. А. Столярова, В. Л. Беспалов // Современные проблемы строительства. – 2006. – № 4(9). – С. 203–207.
16. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] / Всемирная дорожная ассоциация. Технический комитет «Нежесткие дороги» (S8) ; Пер.с франц. В. А. Золотарева, инж. Л. А.Беспаловой ; под общ. ред. д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна. – Харьков : ХНАДУ, 2003. – 229 с.
17. Бонченко, Г. А. Асфальтобетон: сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером [Текст] / Г. А. Бонченко. – М. : Машиностроение, 1994. – 176 с.
18. Гохман, Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве [Текст] / Л. М. Гохман // Применение полимерно-битумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС : Сборник статей / МАДИ. – М. : Центр метрологии, испытаний и сертификации МАДИ (ТУ), 2001. – С. 5–60.
19. Рекомендации по начальной проверке качества Элвалоя АМ в дорожном асфальте с использованием катализатора. Техническая записка 2 (General Rein KL) [Текст] / Фирма Do Point (США). – Б. м. : б. и., 2000. – 10 с.
20. Столярова, Л. Характеристики, рекомендации, отзывы о термопласте Элвалой АМ [Текст] / Л. Столярова. – К. : LAKET, 2002. – 78 с.
21. Оптимизация состава асфальтовяжущего вещества «Битум – Элвалой АМ – шлам нейтрализации травильных растворов (ШН)», активированный полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол (ПОЭС) [Текст] / В. И. Братчун, Е. Э. Самойлова, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2006. – Вип. 2006-5(61) : Сучасні будівельні конструкції і матеріали. – С. 133–138.
22. Самойлова, О. Е. Дорожні асфальтобетони з комплексно-модифікованою мікроструктурою з використанням реакційноздатного термопласта Елвалой АМ [Текст] : дис. ... кандидата техн. наук : 05.23.05 / Самойлова Олена Едуардівна. – Макіївка, 2007. – 20 с.
23. Ходаков, Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов [Текст] / Г. С. Ходаков. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. – 239 с.
24. Теория цемента [Текст] / Под. ред. А. А. Пащенко. – К. : Будівельник, 1991. – 168 с.
25. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений [Текст] / Н. К. Барамбойм. – М. : Химия, 1978. – 384 с.
26. Толстая, С. Н. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности [Текст] / С. Н. Толстая. – М. : Химия, 1976. – 176 с.
27. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1969. – 320 с.

Получено 15.11.2011

АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР

ПРО ДОЦІЛЬНІСТЬ МОДИФІКУВАННЯ МАКРОСТРУКТУРИ І МІКРОСТРУКТУРИ АСФАЛЬТОБЕТОНУ З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Показано, що основними дефектами покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг в Іраку під дією погодно-кліматичних факторів і транспортних навантажень є пластичні деформації (хвилі, напливи, колійність) і тріщини від утоми. Розглянуто механізм і основні фактори руйнування від утоми. Встановлено, що із діючих способів забезпечення здатності асфальтобетонного покриття протистояти зсувним деформаціям і руйнуванню від утоми є оптимізація поліструктур асфальтобетону і активація поверхні мінеральних часток бетону розчином етиленгліцидилакрилату сумісно з модифікацією нафтового дорожнього бітуму цим реактопластом. Розглянуті явища і процеси, що виникають в системах: «нафтовий дорожній бітум – етиленгліцидилакрилат»; «бітумополімерне в'яжуче – активована етиленгліцидилакрилатом поверхня мінерального матеріалу».

автомобільні дороги, покриття нежорстких дорожніх одягів, транспортні навантаження, руйнування від утоми, нафтовий дорожній бітум, етиленгліцидилакрилат, мінеральний матеріал, модифікований асфальтобетон

AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR

ABOUT EXPEDIENCE OF RETROFITTING OF MACROSTRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF ASPHALT CONCRETE WITH THE PURPOSE OF INCREASE OF ITS LIFE TIME

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It has been demonstrated that the basic defects of coverages of non-rigid pavement of highways in Iraq under the action of weather-climatic factors and transport loadings are flowages (waves, inflows, rutting) and fatigue cracks. A mechanism and basic factors of fatique faiture of asphalt covering has been considered. It has been found out that from the existent methods of providing of ability of asphalt covering to oppose to shear deformations and fatique failure is optimization of polymeric structure of asphalt concrete and activating of surface of mineral particles of concrete by solution of etheneglycindilacrylat jointly with modification of oil paving bitumen by this thermost material. The effect and processes, in the systems: «oil paving bitumen etheneglycindilacrylat»; «bitumenpolymeric astringent is activated surface of mineral material by etheneglycindifacvytat» have been considered.

highways, coverages of non-rigid travelling clothes, traffic loads, fatique faiture, oil paving bitumen, etheneglycindilacrylat, mechanoactivated mineral material, retrofit asphalt concrete

Ахмед Таліб Мутташар Мутташар – аспірант кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність автомобільних доріг.

Ахмед Талиб Мутташар Мутташар – аспирант кафедры технологий строительных, материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность автомобильных дорог.

Ahmed Talib Muttashar Muttashar – graduate student; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and life time of highways.

УДК 666.974

М. В. ДРАПАЛЮК
Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТОРМОЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ БЕТОНА

В статье показано, что наиболее рациональным способом повышения прочности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций является введение в состав бетонных смесей различных добавок демпфирующего действия. Приведены результаты определения положительного влияния демпфирующих компонентов и добавок на структуру бетона и его физико-механические характеристики. Определены пути оптимизации структуры бетона с целью повышения трещиностойкости, ударной стойкости и долговечности.

бетон, прочность при сжатии, цементная матрица, демпфирующие компоненты, железобетонные конструкции, модуль упругости цементной матрицы, минеральные добавки, модуль упругости

Бетон является наиболее сложным из всех искусственных материалов, несмотря на значительный срок его применения в строительстве. Состав и технология приготовления бетонных смесей определяют прочность и долговечность железобетонных конструкций.

Целью исследований является повышение прочности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций специального назначения за счет оптимизации структуры бетона путем введения в состав цементной системы маложестких компонентов демпфирующего действия.

Проблема обеспечения долговечности материалов и конструкций в настоящее время рассматривается с технико-экономических позиций. Эффективность материалов и конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, определяется приведенными затратами на изготовление конструкций, возведение зданий и сооружений, затратами на защиту от коррозии, ремонт, а также издержками в народном хозяйстве от простоев производств во время ремонта конструкций. Высокая технико-экономическая эффективность бетонных и железобетонных конструкций в значительной мере определяется их долговечностью при минимальных затратах на их содержание в процессе эксплуатации.

Выполнение требований современных документов по проектированию бетона и конструкций, предназначенных для работы в агрессивных средах, обеспечивает надежность в течение длительных сроков. При этом нормы устанавливают исходя из позиций исключения возможности повреждения бетона и арматуры, выбирая критические значения агрессивных воздействий для бетона определенного вида таким образом, чтобы не допустить его повреждения.

Основным механизмом, устанавливающим распространение трещин в бетоне на плотном заполнителе, является нарушение сцепления на поверхности раздела «цементный камень – заполнитель». Эти предположения подтвердились многочисленными исследованиями поверхности раздела. Эта область обычно слабее растворной части и является местом возникновения микротрещин в результате водоотделения и усадки. С другой стороны, анализ напряжений от внешней нагрузки показал наличие здесь мест с высокой концентрацией напряжений, обусловливающих развитие начальных микротрещин в магистральные трещины отрыва. Из этого следует, что поверхность раздела «цементный камень – заполнитель» способна блокировать развивающуюся трещину только в том случае, когда имеется достаточное сцепление заполнителя с цементным камнем. При низкой прочности сцепления, а также при нарушенном сцеплении указанная поверхность является зоной, где появляются и откуда развиваются трещины, нарушающие сцепление заполнителя с цементным камнем и определяющие характер общего разрушения бетона.

© М. В. Драпалюк, 2012

Слабость контактного слоя определяется седиментационными процессами в свежеуложенном бетоне и развитием в нем усадочных трещин при твердении. Сначала в результате внутреннего водоотделения вода скапливается под зернами заполнителя, в результате чего образуются пустоты, частично или полностью заполненные водой. В процессе твердения бетона дефектность контактного слоя усиливается за счет возникновения усадочных напряжений и, как следствие этого, образования и развития трещин усадочной природы, локализованных, в основном, на границах раздела фаз с различными жесткостями [1].

В то же время дефекты в цементном камне и зернах заполнителя могут, во-первых, служить причиной концентрации напряжений и способствовать возникновению трещин; во-вторых, могут приостанавливать их распространение. Было замечено, что при сжатии поры в бетоне препятствуют распространению трещин в большей степени, чем при растяжении.

Роль заполнителя в торможении роста и гашения хрупких трещин достаточно убедительно характеризуется данными многих исследователей, в частности В. И. Сытника и Ю. А. Иванова [2], обнаруживших, что разрушение цементного камня происходит внезапно. Параметрические уровни трещинообразования для него не наблюдаются, т. е. они совпадают с пределом прочности. К такому же выводу пришли Я. Танигава и Е. Хосака [3] при исследовании трещинообразования цементного камня. Они обнаружили, что образцы разрушаются сразу после распространения макротрещин параллельно продольной оси потому, что в цементном камне нет заполнителя, останавливающего их распространение.

В связи с этим можно определить следующие пути оптимизации структуры бетона с целью повышения трещиностойкости и долговечности.

1. Снижение жесткости заполнителей бетона за счет использования плотных заполнителей средней жесткости (типа известнякового щебня) и легких заполнителей (шлаковой пемзы, керамзита).

2. Снижение концентрации плотных заполнителей за счет раздвижки зерен крупного заполнителя цементно-песчаным раствором и мелкого – цементным камнем.

3. Повышение прочности сцепления заполнителя с цементным камнем за счет повышения чистоты и шероховатости поверхности плотных заполнителей, а также применения пористых заполнителей.

4. Использование бетонов на смешанных крупных и мелких заполнителях, а также комбинированных бетонов, в качестве вяжущих в которых используются портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, пуццолановый и другие виды смешанных цементов.

При одноосном и трехосном сжатии обычного бетона начальные трещины образуются преимущественно под зернами крупного заполнителя еще до нагружения. Это ослабляет контактный слой, нарушает монолитность, снижает однородность и прочность бетона в целом.

Механизм торможения процессов разрушения бетона определяется присутствием в нем «слабых» упруго-вязких и слоистых включений, снижающих локальные напряжения и гасящих энергию роста трещин. К подобным слоистым включениям относятся гидросиликаты и гидроксид кальция, а также добавки полимеров и вспученного вермикулита, названные «демпфирующими». Кроме того, вязкими катализаторами хрупкого разрушения бетона являются замкнутые воздушные поры, которые, с одной стороны, снижают эффективное сечение материала, с другой – способны перераспределить локальные напряжения в бетоне среди его компонентов с различной упругостью.

Отличительными признаками демпфирующих добавок являются их пониженные жесткостные характеристики, определяемые высокой пористостью материала. Введение в бетон таких добавок, снижающих концентрацию напряжений на границе раздела фаз с различными упругими характеристиками, существенно уменьшает размах колебаний и пределы изменений максимальной и минимальной деформации и напряжений в процессе разрушения бетона.

Механизм действия демпфирующих добавок состоит в том, что на пути растущей трещины возникает энергетический гаситель в виде микровключения. Такое включение не способно отдавать полученную энергию, затраченную на его деформирование. Тем самым уменьшается энергия роста трещины и релаксируются напряжения в ее вершине. Наличие в структуре бетона упруго-вязких включений – низкомодульных добавок демпфирующего действия как релаксаторов внутренних напряжений и энергетических гасителей трещин – обеспечивает повышение прочности, трещиностойкости и морозостойкости бетона.

Подытожить сказанное можно словами А. А. Гвоздева [4], который отметил, что «неоднородность бетона, порождая возникновение микротрещин, задерживает их перерождение в опасные

макротрещины, а наличие концентраторов напряжений в самой структуре материала делает его малочувствительным как к внешним концентраторам, так и ко вновь возникшим внутренним».

Таким образом, можно констатировать, что минеральные добавки различной природы независимо от степени гидравлической активности оптимизируют деформативные свойства цементного камня и бетона при практически постоянной прочности при сжатии. По-видимому, это происходит благодаря пониженной жесткости минеральных добавок.

Исследованиями [5] определено влияние добавки вспученного вермикулита фракции 0,3...0,6 мм в количестве до 4 % от массы цемента на прочность и долговечность мелкозернистого бетона. Прочность бетона с такой добавкой на 20...30 %, предел выносливости на 35 %, морозостойкость почти в 2 раза выше по сравнению с мелкозернистым бетоном без вермикулита. Эта добавка по своему назначению выполняет в бетоне роль замкнутых воздушных пор, эффективность действия которых обусловливается рассмотренными выше теоретическими положениями о способности «слабой» поверхности энергетически гасить рост хрупкой трещины.

ВЫВОДЫ

Исходя из общих принципов регулирования структурно-механической неоднородности цементной матрицы бетона, положительное влияние демпфирующих компонентов на структуру бетона и его физико-механические характеристики определяется тремя факторами: на стадии структурообразования – снижением усадочных напряжений, в т. ч. наиболее опасных напряжений отрыва на границе «заполнитель – цементная матрица» и растягивающих напряжений в цементной матрице; при нагружении, замораживании и оттаивании – выравниванием напряжений в структуре бетона и перераспределением их среди составляющих бетона с различным модулем упругости; торможением роста и гашением трещин. Установлено также, что снижение модуля упругости заполнителя должно находиться в рамках модуля упругости цементной матрицы, так как значительное снижение жесткости заполнителя приведет к перегрузке цементной составляющей и потере прочности при сжатии бетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломатов, В. И. Интенсивная технология бетонов [Текст] / В. И. Соломатов, М. К. Тахиров, Тахер Шах Мд. – М. : Стройиздат, 1989. – 264 с.
2. Сытник, В. И. Исследование микротрещинообразования в высокопрочных бетонах [Текст] / В. И. Сытник, Ю. А. Иванов // Строительные конструкции : Респ. межвед. науч.-техн. сб. / НИИ строительных конструкций. – К, 1989. – Вып. 12. – С. 42–48.
3. Танигава, Я. Механизм развития трещин и разрушения бетона как композиционного материала [Текст] : пер. с англ. / Я. Танигава, Е. Хосака. – М. : [б. и.], 1987. – 90 с. – (ВЦП № 89/70795).
4. Гвоздев, А. А. Прочность, структурные изменения и деформации бетона [Текст] / А. А. Гвоздев. – М. : Стройиздат, 1987. – 299 с.
5. Ершов, Л. Д. Высокопрочные и быстротвердеющие цементы [Текст] / Л. Д. Ершов. – К. : Будівельник, 1985. – 160 с.

Получено 20.11.2011

М. В. ДРАПАЛЮК

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ГАЛЬМУВАННЯ ПРОЦЕСІВ РУЙНУВАННЯ БЕТОНУ

Східноукраїнський національний університет імені В. Даля

У статті показано, що найбільш раціональним способом підвищення міцності та довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій є введення до складу бетонних сумішей різних добавок демпфувальної дії. Наведено результати визначення позитивного впливу компонентів, що демпфують, на структуру бетону та його фізико-механічні характеристики. Визначені шляхи оптимізації структури бетону з метою підвищення тріщиностійкості та довговічності.

бетон, міцність при стиску, цементна матриця, демпфувальні компоненти, залізобетонні конструкції, модуль пружності цементної матриці, мінеральні добавки, міцність при стиску

MARINA DRAPALUK

RESEARCH OF BRAKE UNIT OF FRACTURE PROCESS OF CONCRETE

Dahl Easten Ukrainian National University

It has been demonstrated, that the most useful technique of increase of durability and life time of concrete and reinforce-concrete constructions is infusion of different additions of damping in the complement of concrete action to the concrete compositions. The results of determination of positive influence of damping components and additions on the structure of concrete and its physical-mechanical descriptions have been given. The ways of optimization of concrete structure with the purpose of increase of crack resistance, shock strength and life time.

concrete, durability, cement matrix, damping components, reinforce-concrete constructions, elastic modulus of cement matrix, mineral additions, elastic modulus

Драпалюк Марина Вікторівна – старший викладач кафедри міського будівництва та господарства Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. Наукові інтереси: бетони сухого формування. Нові будівельні матеріали.

Драпалюк Марина Викторовна – старший преподаватель кафедры городского строительства и хозяйства Восточноукраинского национального университета имени В. Даля. Научные интересы: бетоны сухого формования. Новые строительные материалы.

Marina Drapaluk – senior Teacher; Department of City Building and Economy, Dahl Easten Ukrainian National University. Scientific interests: concretes of dry spinning. New building materials.

УДК 666.97.033

В. Н. ПИЛИПЕНКО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ОТВЕРСТИЙ НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ ВОДНО-ВОЗДУШНОЙ ФАЗЫ ИЗ БЕТОННОЙ СМЕСИ

В статье представлены результаты экспериментально-теоретических исследований по установлению влияния геометрических и конструктивных параметров фильтрационных отверстий на процесс удаления водно-воздушной фазы из бетонной смеси при виброударoимпульсном способе уплотнения. Показано, что физическая модификация бетонной смеси и бетона осуществляется отжимом избыточной воды затворения, который при виброударoимпульсном способе уплотнения происходит в процессе ламинарного, турбулентного и прерывистого режимах. Получены уравнения о закономерностях движения водновоздушной фазы в зависимости от прилагаемых давлений и параметров проницаемости бетонной смеси и фильтрационных отверстий перфорированной опалубочной формы.

модифицированный бетон, цементная матрица, отжим, уплотнение, перфорированная опалубочная форма, фильтрационное отверстие

Аналитический обзор и проведенные экспериментально-теоретические исследования по проблеме получения коррозионностойких бетонов показали, что одним из наиболее эффективных способов физического модифицирования бетонной смеси с одновременным удалением излишней водно-воздушной фазы является способ виброударoимпульсного уплотнения [1, 9].

При рассмотрении столба бетонной смеси, подвергаемой действию поля виброударoимпульсного давления с возможностью отжима водно-воздушной фазы через единичное фильтрационное отверстие перфорированной опалубочной формы по оси рассматриваемого элемента (рис. 1), следует ожидать следующие явления [6–14].

Распространение ударoимпульсных волн по столбу уплотняемой бетонной смеси вызывает образование капиллярных каналов, обеспечивающих отжим водно-воздушной фазы материала. Движение фазы, представляющей избыточную воду затворения, направлено в сторону единичного фильтрационного отверстия перфорированной опалубочной формы под действием градиента давления. Струйки водно-воздушной фазы из-за смены знаков виброударoимпульсного давления пульсирующим потоком транспортируются к фильтрационному отверстию. Из струек образуется тонкая плёнка у входной части фильтрационного отверстия. На грани входной части фильтрационного отверстия возникает область отрыва, давление в которой меньше давления в столбе уплотняемой бетонной смеси. Вследствие разности давлений водно-воздушная фаза (жидкость) стремительно вытекает, прижимаясь к поверхностям единичного фильтрационного отверстия наружной перфорированной опалубочной формы. При этом установлен распад плёнок жидкости, образование капель и пульсирующий выброс струек воды наружу.

Для количественного описания процесса отжима избыточной воды затворения введен ряд параметров, характеризующий процесс: это, прежде всего, толщина δ жидкой плёнки, которая образуется в результате протекания жидкости через единичное фильтрационное отверстие, и длина L_c (струйки) нераспавшейся части плёнки, то есть расстояние между гранью выходной части фильтрационного отверстия и тем местом, где плёнка теряет сплошность и разрушается в результате нарастания амплитуд капиллярных волн. С толщиной пленки δ непосредственно связан коэффициент расхода фильтрационного отверстия K_p.

© В. Н. Пилипенко, 2012

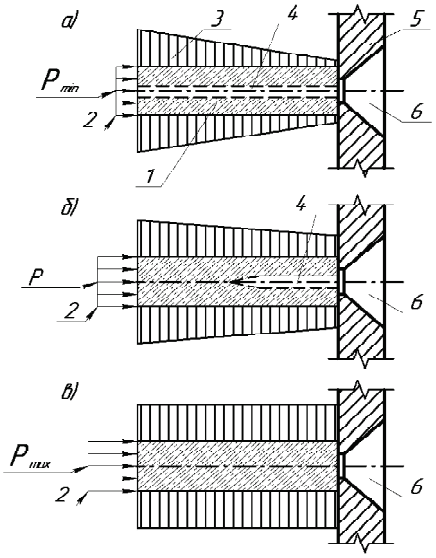


Рисунок 1 – Модель физической модификации бетонной смеси от действия виброударoимпульсного давления: а) бетонная смесь; б) переходное состояние; в) бетон; 1 – столб бетонной смеси; 2 – пояс виброударноимпульсного давления; 3 – эпюра давления; 4 – капиллярный канал; 5 – перфорированная опалубочная форма; 6 – фильтрационное отверстие; 7 – уплотнённый бетон.

Коэффициент расхода фильтрационного отверстия отличен от единицы $K_p \neq 1$ по двум причинам:

– во-первых, в связи с потерями энергии при действии виброударoимпульсного давления в столбе бетонной смеси, а также из-за трения жидкости о стенки фильтрационного отверстия;

– во-вторых, в связи с сжатием (контракцией) струи водно-воздушной фазы, вызванным обтеканием входной кромки фильтрационного отверстия. При этом площадь сечения водно-воздушной струи оказывается меньше площади отверстия фильтрации, что, по-видимому, препятствует выносу цементных частиц.

Используем основное уравнение гидродинамики – уравнение Бернулли, полученное из закона сохранения энергии. Для рассматриваемого случая, с учётом потерь энергии, уравнение Бернулли для вытекающих из фильтрационного отверстия струек водно-воздушной фазы будет иметь вид:

$$P_n = P_a + 0{,}5 \cdot \rho_1 \cdot V_a^2 \cdot (1 - \varepsilon_c), \tag{1}$$

где P_n – полное ударно-импульсное давление, вызывающее истечение жидкости;
P_a – атмосферное давление;
ρ_1 – плотность водно-воздушной фазы;
V_a – скорость течения в сжатом сечении струи;
ε_c – суммарный коэффициент сопротивления.

Уравнение не учитывает распределения скорости по сечению струи из-за малого сечения, то есть течение остается одномерным.

Отсюда:

$$V_a = \sqrt{\frac{2\Delta P}{(1+\varepsilon_c)\rho_1}}, \tag{2}$$

где $\Delta P = P_n - P_a$.

Обозначив коэффициент сжатия струи через K_c, коэффициент заполнения фильтрационного отверстия через $K_з$, равный отношению площади сжатого сечения струи S_c к площади сечения входной части фильтрационного отверстия S_0 ($K_з = S_c / S_0$), рассчитаем объёмный расход водно-воздушной фазы через единичное фильтрационное отверстие Q:

$$Q = S_c \cdot V_a = \frac{K_з}{\sqrt{(1+\varepsilon_c)}} \cdot S_0 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_1}}, \tag{3}$$

где $K_c = \sqrt{1/(1+\varepsilon_c)}$ – коэффициент скорости вытекающей струи жидкости.

Тогда объёмный расход водно-воздушной среды через единичное фильтрационное отверстие будет равен:

$$Q = K_p \cdot S_0 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_1}}, \tag{4}$$

где $K_p = K_з \cdot K_c$ – коэффициент расхода единичного фильтрационного отверстия.

Коэффициент K_p зависит, прежде всего, от формы фильтрационного отверстия, а также от режима истечения жидкости и может определяться экспериментально.

Рассмотрим экспериментальные данные для различных форм выходной части фильтрационных отверстий, приведенных на рис. 2.

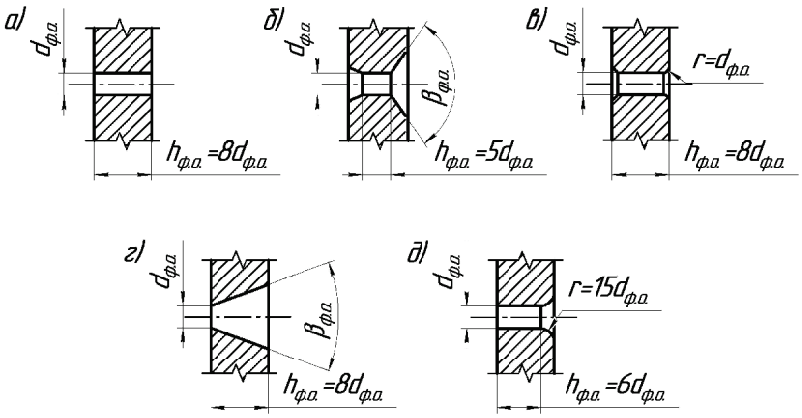


Рисунок 2 – Различные формы фильтрационных отверстий. Диаметр фильтрационного отверстия $d_{ф.о.}$ = 2 мм.

Исследованные фильтрационные отверстия были изготовлены сверлением в металлических стенках перфорированных опалубочных форм различной толщины. Данные о коэффициентах скорости, сжатия струи и расхода жидкости, полученные экспериментально, можно обобщить в виде зависимостей их от критерия Рейнольдса Re. При этом в качестве определяющего значения критерия Рейнольдса выбрано:

$$\mathrm{Re}_h = \frac{\mathrm{Re}}{K_p}; \quad \mathrm{Re} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot d_0 \cdot \gamma}, \tag{5}$$

где d_0 – входной диаметр фильтрационного отверстия;
γ – коэффициент кинематической вязкости жидкости.

Как видно из рис. 3, при малых значениях числа Re коэффициент расхода K_p определяется коэффициентом скорости K_c, а при больших значениях числа Re – коэффициентом сжатия струи или коэффициентом заполнения фильтрационного отверстия $K_з$. Полученное обобщение экспериментальных данных справедливо, если критерии Фруда и Вебера превышают определенные значения:

$$Fr_h = \frac{\Delta P}{g \cdot \rho_1 \cdot d_0} > 10; \quad We = \frac{2 \cdot \Delta P \cdot d_0}{K_{пн}}, \tag{6}$$

где $K_{пн}$ – коэффициент поверхностного натяжения.

При этом нижнее значение W_1 относится к малым значениям числа Рейнольдса $\mathrm{Re_h}$ ($\mathrm{Re_h} < 1\,000$), а верхнее – к большим значениям числа Рейнольдса $\mathrm{Re_h}$ ($\mathrm{Re_h} > 5\,000$).

При цилиндрической форме фильтрационного отверстия коэффициент расхода зависит не только от критерия Рейнольдса, но и от относительной толщины стенки отверстия (h_0 / d_0).

При обтекании острой входной кромки поток сначала отрывается от стенки фильтрационного отверстия перфорированной опалубочной формы, а затем, расширяясь, занимает всё сечение. Таким образом, во входной части фильтрационного отверстия образуется вихревая зона с пониженным давлением. Потери энергии в таком отверстии возникают при обтекании острой кромки и внезапном расширении потока за вихревой зоной, а также при трении жидкости о стенку фильтрационного

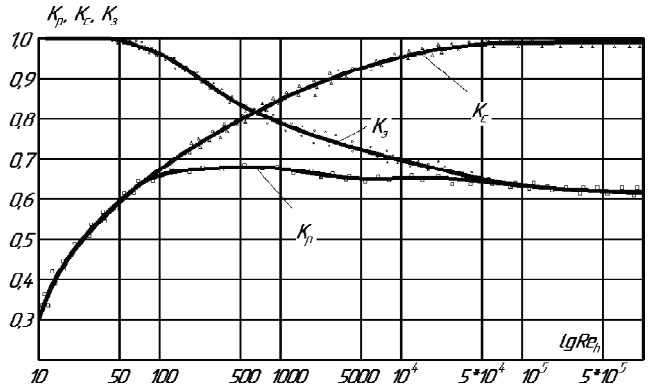


Рисунок 3 – Зависимость коэффициентов истечения из фильтрационного отверстия от числа Рейнольдса: $К_р$ – коэффициент расхода фильтрационного отверстия; $К_с$ – коэффициент скорости жидкости; $К_з$ – коэффициент заполнения фильтрационного отверстия.

отверстия. Такое явление приводит к быстрому закупориванию фильтрационных отверстий и препятствию выноса частиц гидратированного цемента.

Суммарный коэффициент потерь определяется из уравнения:

$$\varepsilon_c = \xi_0^{вх} + \lambda_{тр} \frac{h_0}{d_0}, \tag{7}$$

где $\xi_0^{вх}$ – коэффициент потерь во входном участке фильтрационного отверстия (при обтекании острой кромки и расширении);

$\lambda_{тр}$ – коэффициент трения.

Тогда коэффициент скорости для цилиндрической формы фильтрационного отверстия равен:

$$K_c = \sqrt{\frac{1}{1 + \xi_0^{вх} + \lambda_{тр} \cdot h_0 / d_0}}. \tag{8}$$

Результаты исследований истечения различных жидкостей из цилиндрических отверстий приведены на рис. 4, на котором приведена также зависимость для истечения жидкости из фильтрационного отверстия в тонкой стенке (кривая (а), рис. 4).

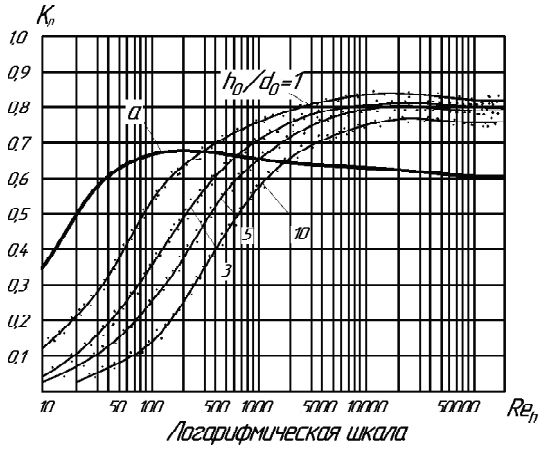


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента расхода цилиндрического фильтрационного отверстия K_p от числа Рейнольдса ($h_0 / d_0 = 1$; $h_0 / d_0 = 3$; $h_0 / d_0 = 5$; $h_0 / d_0 = 10$); а – зависимость истечения жидкости из фильтрационного отверстия в тонкой стенки ($h_0 \approx 0$).

С увеличением толщины стенки фильтрационного отверстия коэффициент расхода уменьшается, так как возрастают потери при трении. При малых значениях критерия Рейнольдса Re_h коэффициент расхода для цилиндрического отверстия меньше, чем для отверстия в тонкой стенке, тогда как при больших значениях Re_h в результате образования разрежения в сжатом сечении струи коэффициент расхода для цилиндрических фильтрационных отверстий становится больше коэффициента расхода для отверстия в тонкой стенке.

На основании опытных данных в интервалах $(1\cdot10^2 \le Re_h \le 1{,}5\cdot10^5)$ и $(2 \le h_0 / d_0 \le 5)$ коэффициент расхода фильтрационного отверстия можно вычислить по зависимости:

$$K_p = \left(1{,}03 + \frac{50\cdot h_0}{Re\cdot d_0}\right)^{-1} \qquad (9)$$

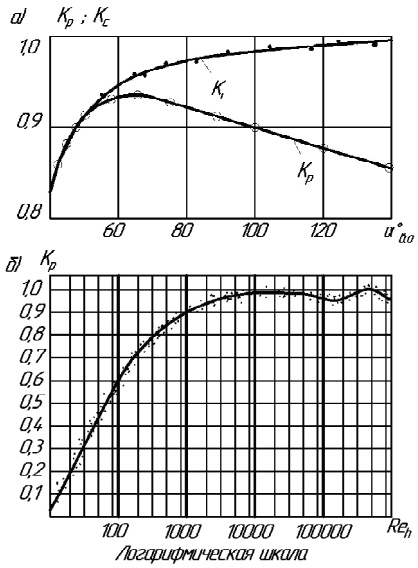


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов истечения из конусных фильтрационных отверстий: а – от угла конусности выходной части отверстий, $\alpha_{во}$; б – от числа Рейнольдса Re_h; K_p – коэффициент расхода отверстия; K_c – коэффициент скорости жидкости.

С увеличением угла конусности выходной части фильтрационного отверстия $\alpha_{во}$ коэффициент скорости монотонно возрастает, что объясняется, в основном, уменьшением потерь энергии на расширение после внутреннего сжатия, а коэффициент расхода сначала увеличивается, но затем, при достижении $\alpha_{во}$ = 60...65°, начинает снижаться, несмотря на возрастание коэффициента скорости, что связано с потерей сжатия струи уже к выходу из отверстия. Чем больше $\alpha_{во}$, тем ближе конусное отверстие по своим характеристикам к отверстию в тонкой стенке.

Зависимость коэффициента расхода от числа Рейнольдса для конусного отверстия с относительной толщиной стенки $h_0 / d_0 = 5$ и углом конусности выходной части фильтрационного отверстия $\alpha_{во}$ = 120° приведена на рис. 5б.

Эта зависимость аналогична наблюдаемой при истечении жидкости в цилиндрических фильтрационных отверстиях, но в конусных отверстиях вследствие меньших потерь энергии достигаются большие значения коэффициента расхода.

Различные формы фильтрационных отверстий приведены на рис. 2. Коэффициент расхода цилиндрического отверстия может быть существенно увеличен, если снять фаску на входе или скруглить входную кромку (рис. 2в), при этом он достигает таких же значений, что и коэффициент расхода отверстия с углом конусности, близким к оптимальному значению (рис. 2г).

Меньшее значение коэффициента расхода, полученное при испытаниях цилиндрического отверстия с очень плавным входом (рис. 2д), по сравнению, например, со значением коэффициента расхода для отверстия, показанного на рис. 2в, объясняется, по-видимому, эффектом снижения коэффициента расхода в связи с ламинаризацией потока при отсутствии возмущений и, как следствие, повышением коэффициента трения.

Экспериментально доказано, что при больших значениях числа Рейнольдса коэффициент расхода для определённого значения h_0 / d_0 остается постоянным.

На величину коэффициента расхода фильтрационных отверстий влияет также их конусность. На рис. 5 а приведена экспериментальная зависимость коэффициентов расхода и скорости от угла конусности (относительная толщина фильтрационного отверстия (h_0 / d_0 = 1; 3; 5; 10) при большом значении числа Рейнольдса.

ВЫВОДЫ

На основании результатов – теоретическо-экспериментальных исследований:

1. Показано, что режим удаления водно-воздушной фазы из бетонной смеси при виброударoимпульсном способе уплотнения в зоне действия импульсных волн уплотнения делится на три стадии: ламинарный, турбулентный и прерывистый режимы отжима;

2. Получены уравнения, характеризующие закономерности движения вводно-воздушной фазы в зависимости от прилагаемых давлений и параметров проницаемости бетонной смеси и фильтрационных отверстий перфорированной опалубочной формы.

3. Установлено, что оптимальные геометрические и конструктивные параметры фильтрационных отверстий перфорированной опалубочной формы должны соответствовать вышеприведенным закономерностям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона [Текст] / И. Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / В. Г. Батраков. – М. : Технопроект, 1998. – 768 с.
3. Берг, О. Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона [Текст] / О. Я. Берг. – М. : Стройиздат, 1984. – 95 с.
4. Бидерман, В. Л. Теория удара [Текст] / В. Л. Бидерман. – М. : Машгиз, 1952. – 163 с.
5. Гольдсмит, В. Удар. Теория и физические свойства соударяемых тел [Текст] / В. Гольдсмит. – М. : Стройиздат, 1965. – 215 с.
6. Кильчесвкий, Н. А. Теория соударения твердых тел [Текст] / Н. А. Кильчесвкий. – К. : Наукова думка, 1969. – 190 с.
7. Кобринский, А. Е. Виброударные системы [Текст] / А. Е. Кобринский, А. А. Кобринский. – М. : Наука, 1969. – 217 с.
8. Кольский, Г. Н. Волны напряжения в твердых телах [Текст] / Г. Н. Кольский. – М. : Наука, 1955. – 220 с.
9. Осмаков, С. А. Виброударные формовочные машины [Текст] / С. А. Осмаков, Ф. Г. Брауде. – Л. : Стройиздат, 1986. – 128 с.
10. Попов, А. П. Производство железобетонных напорных виброгидропрессованных труб [Текст] / А. П. Попов, А. Л. Ционский, В. А. Хрипунов. – М. : Стройиздат, 1987. – 273 с.
11. Руденко, И. Ф. Формование изделий поверхностными виброустройствами [Текст] / И. Ф. Руденко. – М. : Стройиздат, 1982. – 150 с.
12. Савинов, О. А. Вибрационная техника уплотнения и формования бетонных смесей [Текст] / О. А. Савинов, Е. В. Лавринович. – Л. : Стройиздат, 1986. – 280 с.
13. Снеддон, И. Н. Классическая теория упругости [Текст] / И. Н. Снеддон, Д. С. Бери. – М. : Физматгиз, 1961. – 147 с.
14. Прочность материалов и конструкций [Текст] / редкол.: Трощенко В. Т. (отв. ред.), Лебедев А. А., Красов-ский А. Я. [и др.]. – К. : Академпериодика, 2005. – 1088 с.

Получено 25.11.2011

В. М. ПИЛИПЕНКО

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ОТВОРІВ НА ПРОЦЕС ВИДАЛЕННЯ ВОДНО-ПОВІТРЯНОЇ ФАЗИ З БЕТОННОЇ СУМІШІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У статті представлені результати експериментально-теоретичних досліджень зі встановленням впливу геометричних та конструктивних параметрів фільтраційних отворів на процес видалення водно-повітряної фази з бетонної суміші при віброударoімпульсному способі ущільнення. Показано, що фізична модифікація бетонної суміші й бетону здійснюється віджиманням надлишкової води затворення, яке при віброударoімпульсному способі ущільнення відбувається в процесі ламінарного, турбулентного та переривчастого режимах. Отримані рівняння щодо закономірностей руху водно-повітряної фази залежно від тисків, що докладаються, та параметрів проникності бетонної суміші і фільтраційних отворів перфорованої опалубної форми.

модифікований бетон, цементна матриця, віджимання, ущільнення, перфорована опалубна форма, фільтраційний отвір

VOLODIMIR PILIPENCO

THE INFLUENCE OF PARAMETERS OF WEEP HOLES ON THE REMOVAL PROCESS OF AIR AND WATER PHASE OUT OF CONCRETE MIXTURE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The results of experimental theoretic of researches of establishment of the influence of geometric and constructive parameters of weep holes on the removal process of air and water phase out of concrete mixture at vibro impact impulsive method of compaction have been represented in this article. It has been demonstrated that physical modification of concrete mixture and concrete is carried out by the pressing of excess water of gauging which takes place at vibro impact impulsive method of compaction in the process of laminar, turbulent and intermittent duty. The formulas of the rules of the movement of air and water phase depending on the applying pressures and parameters of penetration of concrete mixture and weep holes of perforated concrete form.

modified concrete, cement matrix, pressing, compaction, perforated concrete form, weep hole

Пилипенко Володимир Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, докторант кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка способів підвищення корозійної стійкості бетонних і залізобетонних конструкцій, що працюють в агресивних середовищах.

Пилипенко Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка способов повышения коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, работающих в агрессивных средах.

Volodimir Pilipenco – PhD (Eng), Associate Professor; Ph. D. candidate; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of methods of increase of concrete resistance to agressive media of concrete and reinforced-concrete constructions working in corrosion environments.

УДК 666.974.2

А. Н. ЕФРЕМОВ, А. Н. ЛИЩЕНКО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МЕЛКОГО КЕРАМЗИТОВОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ЖАРОСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ ПЕНОБЕТОНОВ

Установлено, что жаростойкие теплоизоляционные пенозолобетоны марок П400-П500 характеризуются чрезмерно высокой огневой усадкой, которая после прогрева при температуре 600–800 °С достигает 2,15–3,75 %. Это приводит к растрескиванию бетона при температурах выше 800 °С. Введение в пенобетоны 20–60 % керамзита фракции 0–5 мм от массы вяжущего снижает усадку до 0,11–0,86 %, увеличивает относительную остаточную прочность бетонов, что позволяет увеличить предельную температуру применения пенобетонов с 600–800 до 1 000 °С.

жаростойкие пенобетоны, керамзит, физико-механические свойства

ВВЕДЕНИЕ

Ячеистый бетон – один из наиболее дешевых теплоизоляционно-конструкционных и теплоизоляционных материалов, изготавливаемый по сравнительно простой технологии с использованием распространенного сырья, часто – промышленных отходов. К таким бетонам относится, например, ячеистый бетон, в котором содержание золы-унос или шлака ТЭС может достигать 40–60 % по массе [1–3]. За счет связывания аморфного кремнезема при твердении и после дегидратации портландита и гидросиликатов кальция в температурном интервале 600–800 °С добавка более 20–25 % кислых дисперсных золошлаковых отходов к портландцементу делает портландцементный камень жаростойким. Это происходит в результате образования устойчивого при высоких и низких температурах волластонита – $CaO{\cdot}SiO_2$ взамен нестабильных оксида и двухосновного силиката кальция.

Из двух видов ячеистых бетонов – пено- и газобетонов, для температур выше 600 °С более рационально использовать пенобетоны, т. к., в отличие от газобетонов, они не требуют дополнительного введения извести для интенсификации вспучивания.

Одним из основных недостатков обоих видов ячеистых бетонов является высокая усадка, особенно неавтоклавных. Для жаростойких бетонов эта усадка будет еще выше, т. к. к усадке за счет удаления свободной воды при сушке добавляется огневая усадка, сопровождающая удаление физически и химически связанной воды и уплотнение структуры межпоровых перегородок за счет спекания. Так, в работах [4, 5] нами установлено, что усадка пенозолобетонов после сушки до постоянной массы при температуре 110 °С составляет 0,42–0,66 %, увеличиваясь при уменьшении средней плотности от 815 до 407 кг/м^3.

Огневая усадка бетонов еще выше. После обжига при температуре 700–800 °С она колеблется в пределах 2,80–3,75 %. Дальнейший подъем температуры ведет к значительному растрескиванию образцов.

Наиболее простым способом снижения усадки и повышения трещиностойкости, например, бетонов и керамики является их насыщение заполнителями или отощителями, сушка и обжиг которых не вызывает сокращение объема. Предельная температура применения цементного камня с добавкой золошлаковых отходов составляет примерно 1 000 °С. Для снижения усадки пенозолобетонов с указанным температурным максимумом применения в качестве заполнителя можно применять керамзит.

© А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко, 2012

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить влияние добавки керамзита на основные физико-механические свойства пенозолобетонов после прогрева при температурах 110–1 000 °С.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовались материалы, характеристика которых приведена в работах [4, 5]. Прочность и потери массы пенобетонов исследовались на образцах-кубах с ребром 7 см. Усадка изучалась на образцах-балочках 4×4×16 см с корундовыми реперами. Все образцы твердели 28 суток в нормальных условиях при температуре 20±2 °С и перед обжигом просушивались до постоянной массы при температуре 110 °С. Обжиг производился по режиму: нагрев и охлаждение со скоростью 200 °С/ч, выдержка при конечной температуре в течение 4 часов.

Для поризации бетонов использовался пенообразователь ПО-6. Бетонные смеси готовились в одну стадию в скоростном смесителе при следующем порядке введения компонентов «вода + пенообразователь, 2–3 минуты перемешивания + сухая смесь компонентов, 2–3 минуты перемешивания». Согласно [3] регулирование средней плотности бетонов производилось изменением текучести смесей и расходом пенообразователя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовались бетоны, составы которых приведены в табл. 1. Установлено, что при одинаковом В/Т введение керамзита в количестве 20–60 % от массы дисперсних компонентов уменьшает текучесть смеси с 36 до 30 см. Поэтому, вероятно, снижается коэффициент использования пенообразователя и средняя плотность бетона увеличивается с 407 до 460 кг/м^3. Исходная прочность бетона после нормального твердения и последующей сушки также заметно уменьшается. Это сопровождается снижением абсолютных показателей прочности образцов после обжига при 800 °С. Однако их относительная остаточная прочность при этом возрастает с 48 до 56 %.

Таблица 1 – Составы, текучесть смесей и физико-механические свойства пенобетонов

№ пп	Состав бетонов, % массы			В/Т смеси	Текучесть смеси, см	Средняя плотность после сушки, кг/м^3	Прочность при сжатии (МПа – перед чертой, % – за чертой) после прогрева при	
	цемент	молотый шлак ТЭС	керамзит				110 °С	800 °С
1	80	20	0	0,62	36	407	1,21/100	0,58/48
2			20	0,62	34	427	1,01/100	0,52/52
3			40	0,62	32	442	0,87/100	0,48/55
4			60	0,62	30	460	0,70/100	0,39/56

Введение керамзита сокращает содержание свободной воды, удаляемой при сушке – влажность бетонов уменьшается с 15,5 до 11,8 % (табл. 2). При этом усадка бетона сокращается от 0,64 до 0,22 %, практически прямопропорционально количеству введенного керамзита.

Таблица 2 – Потери массы и усадка пенобетонов после сушки при 110 °С

Показатели свойств	Составы бетонов по табл. 1			
	1	2	3	4
Потери массы, %	15,8	13,1	12,6	11,8
Линейная усадка, %	0,64	0,43	0,32	0,22

Характер зависимости потерь массы всех исследованных бетонов от температуры прогрева примерно одинаковый. Наибольшие потери массы всеми составами бетонов связаны с удалением соответственно физически и химически связанной воды и происходят в температурных интервалах 110–300 и 600–800 °С. Введение и увеличение содержания керамзита непрерывно уменьшает потери массы. Если для пенобетона без керамзита потери массы после прогрева при 800–1 000 °С достигают соответственно 9,7–10,0 %, то при введении 60 % керамзита от массы золы и цемента – 6,5–6,6 % (табл. 3).

Таблица 3 – Зависимость потерь массы (перед чертой) и линейной усадки пенобетонов (за чертой) от температуры прогрева, %

Составы бетонов по табл. 1	Температура прогрева, °С						
	110	300	500	600	700	800	1000
1	0/0	3,8/0,81	5,7/1,78	6,5/2,15	8,5/2,60	9,7/3,75	10,0/трещ.
2	0/0	3,3/0,42	4,3/0,76	5,6/0,81	7,0/0,81	8,1/0,86	8,4/1,5
3	0/0	2,8/0,26	4,0/0,47	5,1/0,50	6,4/0,55	7,3/0,58	7,5/1,2
4	0/0	2,4/0,16	3,6/0,21	4,5/0,17	5,8/0,15	6,5/0,11	6,6/0,72

Еще более существенно влияние добавки керамзита на огневую усадку бетонов. Так, уже при введении 20 % керамзита после прогрева при 800 °С она сокращается более чем в 4 раза, с 3,75 до 0,86 %. Увеличение содержания керамзита до 60 % сопровождается еще большим сокращением усадки и она становится незначительной – всего 0,11 %.

Повышение температуры прогрева до 1 000 °С вызывает растрескивание чисто пенобетонных образцов. Усадка бетонов с добавкой керамзита также существенно возрастает. Причем, при содержании керамзита от 20 до 60 % ее рост в температурном интервале 800–1 000 разнится незначительно и составляет 0,61–0,64 %. Это свидетельствует о начале спекания и уплотнения не только камня вяжущего, но и керамзитового заполнителя.

ВЫВОДЫ

Чрезмерно высокая усадка ограничивает предельную температуру применения теплоизоляционных пенозолобетонов 600–800 °С. Введение в пенобетоны 20–60 % керамзита фракции 0–5 мм от массы дисперсных компонентов не только значительно снижает усадку пенобетонов, но и увеличивает их относительную остаточную прочность после прогрева при предельно возможной температуре применения, составляющей 800–1 000 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон [Текст] / К. Д. Некрасов. – М. : Промстройиздат, 1957. – 283 с.
2. Некрасов, К. Д. Жаростойкий бетон на портландцементе [Текст] / К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова. – М. : Стройиздат, 1969. – 192 с.
3. Строительные нормы. Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона [Текст] : СН 277-80. – Взамен СН 277-70 ; введ. 1980-07-01. – М. : Стройиздат, 1981. – 47 с.
4. Ефремов, А. Н. Влияние количества добавок золошлаковых отходов ТЭС на жаростойкие свойства портландцементного камня [Текст] / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко // Ресурсоекономні матеріали, будівлі та конструкції : Збірник наукових праць / НУВГП. – Рівне : НУВГП, 2010. – Вип. 20. – С. 51–56.
5. Ефремов, А. Н. Влияние добавок шлака и золы-унос ТЭС на жаростойкие свойства портландцементных пенобетонов [Текст] / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Сучасні будівельні матеріали. – С.112–115.

Получено 25.12.2011

О. М. ЄФРЕМОВ, Г. М. ЛІЩЕНКО

ВПЛИВ ДРІБНОГО КЕРАМЗИТОВОГО ЗАПОВНЮВАЧА НА ЖАРОСТІЙКІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИХ ПІНОБЕТОНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Встановлено, що жаростійкі теплоізоляційні пінозолобетони марок П400-П500 характеризуються надмірно високою вогневою усадкою, яка після прогріву при температурі 600–800 °С досягає 2,15–3,75 %. Це призводить до розтріскування бетону при температурах вище 800 °С. Введення в пінобетони 20–60 % керамзиту фракції 0–5 мм від маси в'яжучого знижує усадку до 0,11–0,86 %, збільшує відносну остаточну міцність бетонів, що дозволяє збільшити граничну температуру застосування пінобетонів з 600–800 до 1 000 °С.

жаростійкі пінобетони, керамзит, фізико-механічні властивості

ALEXANDER YEFREMOV, ANNA LISCHENKO

INFLUENCE OF CERAMSITE TINES ON HEAT-PROOF ABILITIES OF PORTLAND CEMENT FOAMED CONCRETES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It has been found that the heat-proof insulating of D400–D500 foamed ash concretes characterized by excessively high firing shrinkage, which, amount up 2,15–3,75 % at a temperature of 600–800 °C up to. It leads to concrete cracking at temperatures above 800 °C. Infusion of 20–60 % expanded clay 0–5 mm fraction by weight of astringent to the foamed concrete holds down shrinkage to 0,11–0,86 %, increases the apparent residual strength of concrete, thus increasing the maximum temperature of foamed concretes use from 600–800 to 1 000 °C.

heat-proof foamed concretes, expanded clay, physical-mechanical properties

Єфремов Олександр Миколайович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: в'яжучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Ліщенко Ганна Миколаївна – асистент кафедрит технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.

Ефремов Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Лищенко Анна Николаевна – ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Alexander Yefremov – DSc (Eng), Professor; Department of Technology of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: astringent and concretes on the basis of industrial waste; refractory concretes.

Anna Lischenko – the assistant; Department of Technology of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant astringent and concretes.

УДК 691.32

Е. В. ГЕРАСИМОВА
Криворожский национальный университет

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Приведены результаты исследований физико-механических свойств бетонов, которые модифицированы веществами, содержащими железо. Определено влияние динамических факторов на физико-механические свойства данных бетонов, в частности прочности их сцепления с поверхностью бетона существующей конструкции. В экспериментах исследовалась прочность сцепления модифицированного цементного теста с бетонной поверхностью в зависимости от времени приложения и продолжительности динамических нагрузок. Установлено, что введение в состав обычного тяжелого бетона на основе портландцемента веществ, которые содержат железо и карбоксиметилцеллюлозы, приводит к увеличению стойкости бетона к действию динамических нагрузок и повышает прочность его сцепления с бетонной поверхностью. Увеличение времени до начала приложения динамической нагрузки до некоторой величины также приводит к увеличению прочности сцепления цементного теста с бетонной поверхностью. Введение в состав портландцемента железосодержащих веществ приводит к выделению газа, что способствует образованию пор в бетоне и увеличению его морозостойкости.

прочность, бетон, добавка, адгезия, нагрузки, цемент, железо

Важным фактором, оказывающим влияние на конечные свойства защитного покрытия строительных конструкций, особенно на прочность его сцепления с бетоном этих конструкций, являются динамические нагрузки, возникающие в этом покрытии в результате работы технологического оборудования или взрывных работ в близлежащих карьерах, что наблюдается в условиях Криворожского железорудного бассейна.

Однако влияние динамических воздействий при формировании свойств указанных защитных покрытий на их конечные свойства, в частности на прочность сцепления с бетоном, в настоящее время практически не изучено.

В связи с этим проблема управления свойствами защитных покрытий бетона в условиях формирования этих свойств при динамических воздействиях является в настоящее время актуальной.

Бетон представляет собой дисперсную систему «цемент – комплексная добавка – заполнитель – вода», которая, согласно определению [1, 2], представляет собой систему «матрица – поверхность раздела – заполнитель», в которой матрицей является дисперсная система «цемент – комплексная добавка – вода».

В процессе твердения рассматриваемой системы образуется композиционный материал, упругие деформации которого, при действии внешней нагрузки, преобладают над пластическими. Основным свойством этого композиционного материала, согласно [1, 3, 5] и с учетом цели исследований данной работы, является прочность сцепления с основанием, с которым этот конгломерат контактировал при твердении.

Свойства бетона начинают формироваться непосредственно с момента смешивания его компонентов. Поэтому адгезия цементного теста к основе, на которую оно наносится, является одним из факторов, определяющих конечное качество ремонтных бетонов и растворов.

Известные исследования прочности сцепления цементного теста и других защитных покрытий с бетонной поверхностью [2–5] выполнялись в условиях отсутствия действия давления жидкости из тела бетона. Данные же о влиянии на прочность сцепления цементного теста и других защитных

© Е. В. Герасимова, 2012

покрытий с бетонной поверхностью знакопеременных механических воздействий практически отсутствуют, что и обусловило необходимость выполнение таких исследований.

Анализ литературных данных [5] показал, что в данных условиях наиболее рационально использование композиции на основе портландцемента, модифицированной комплексной добавкой, представляющей собой систему «минеральный комплекс, содержащий железо, – карбоксиметилцеллюлоза» с дополнительным введением в систему корректирующих добавок. Это позволит обеспечить высокую адгезию данной системы к материалам строительных конструкций за счет перевода значительного количества воды в бетоне в связанное состояние и создание значительного количества контактов между компонентами этого бетона и материалом строительной конструкции, а также образованием продуктов взаимодействия между ионами железа и карбоксиметилцеллюлозы, способных к набуханию под действием воды.

Целью настоящей работы было определение влияния железосодержащих добавок на свойства бетона, предназначенного для ремонта железобетонных конструкций. Исследования проведены для тяжелого и пористого бетонов.

В экспериментах исследовалась прочность сцепления модифицированного цементного теста с бетонной поверхностью в зависимости от времени приложения и продолжительности динамических нагрузок.

Варьируемыми параметрами данной системы являлись: содержание в цементном тесте карбоксиметилцеллюлозы, железосодержащих веществ, время начала приложения и продолжительность действия динамических воздействий. Выходным параметром – прочность сцепления цементного теста с бетонным основанием. Цементное тесто готовилось на Криворожском портландцементе, в который вводили комплексную добавку, представляющую собой систему минеральный комплекс на основе железа – карбоксиметилцеллюлоза – корректирующая добавка» – добавка «ЖКМЦ». Содержание минерального комплекса на основе железа в цементном тесте, согласно данным [5], во всех случаях было принято 19 % от массы системы. Приготовленное цементное тесто наносили на поверхность специально подготовленных бетонных образцов – основы, и полученную систему подвергали действию динамических воздействий. Динамические воздействия создавали приложением вибрационных нагрузок частотой 3 000 кол/мин амплитудой 0,5 мм.

В условиях эксперимента введение в цементное тесто карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) приводит к увеличению его адгезии (табл. 1).

Таблица 1 – Адгезия цементного теста к бетону

Содержание КМЦ в цементе, %	Величина адгезии, кПа, при содержании корректирующей добавки в цементе, %			
	0	0,2	0,4	0,6
0	0,20	0,25	0,32	0,30
1,0	1,68	1,90	2,10	1,8
1,5	2,30	2,35	2,45	2,3
2,0	1,55	2,10	2,00	1,8

Увеличение времени до начала приложения динамической нагрузки до некоторой величины приводит к увеличению прочности сцепления цементного теста с основой (табл. 2).

Таблица 2 – Адгезия цементного теста к бетону

Наличие и содержание добавки	Прочность сцепления, кПа, при времени до начала приложения динамической нагрузки, мин						
	0	10	30	50	70	100	150
без добавки	1,1	1,22	1,26	1,3	1,22	1,18	0,5
хлористый кальций 1%	1,32	1,35	1,37	1,34	1,20	1,10	0,6
ЖКМЦ 20%	1,8	1,9	2,1	2,3	2,26	2,24	2,2

Примечание. Температура среды твердения (18±2) °С.

При этом прочность сцепления цементного теста с основой увеличивается при действии динамической нагрузки, если начало ее приложения не превышает времени начала схватывания цемента (табл. 3).

Таблица 3 – Оптимальное время начала приложения знакопеременной нагрузки

Время начала схватывания цемента, мин	Оптимальное время приложения динамической нагрузки, мин
60	50
80	70
160	150
200	150

Увеличение времени действия динамических нагрузок во всех случаях снижает прочность сцепления цементного теста с основой (табл. 4), если время начала их приложения превышает время начала схватывания цемента. И увеличивает – если оно не превышает время начала схватывания цемента.

Таблица 4 – Влияние времени приложения знакопеременной нагрузки на прочность сцепления цементного теста с основой

Время начала приложения динамической нагрузки, мин	Прочность сцепления, кПа, при времени приложения динамической нагрузки, мин				
	0	20	40	60	120
0	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00
20	1,85	1,92	1,98	2,10	2,12
70	1,85	1,83	1,80	1,76	1,73
120	1,80	1,74	1,70	1,64	1,62

Примечание. Начало схватывания цемента – 60 мин.

В качестве железосодержащего компонента в комплексных добавках использовали горные породы Криворожского месторождения или отходы горно-обогатительных комбинатов, в количестве 19...20 % от массы цемента. Такое их содержание выбрано исходя из результатов исследований, приведенных в работе [5], в которой установлено, что это количество данного вещества обеспечивает получение максимальной прочности цемента, что, согласно [3], является определяющим показателем структурообразования цементного камня. Кроме того, в работе [5] установлено, что введение в состав портландцемента железосодержащих веществ типа горных пород Криворожского месторождения (добавка «ЖОК») приводит к газообразованию.

В условиях эксперимента, при твердении дисперсной системы «портландцемент – добавка – вода» в течение 28 суток в нормальных условиях, наличие в ней комплексной добавки «ЖОК» приводит к увеличению пористости цементного камня. При этом открытая пористость, определенная методом гигрометрического насыщения, цементного камня снижается по сравнению с другими примененными добавками.

При равной пористости, цементный камень, содержащий добавку «ЖОК», обладает большей прочностью по сравнению с бездобавочным цементным камнем и цементным камнем, содержащим другие использованные добавки.

Кроме этого, как показал рентгенофазовый анализ, в данной системе образуется значительное количество минералов на основе железа, содержащих значительное количество воды, которые выполняют роль армирующего элемента, усиливая стенки пор.

Таким, образом, введение в состав вяжущего комплексной добавки, представляющей собой дисперсную систему «минеральное вещество на основе железа – окислитель», за счет поризации структуры цементного камня путем газообразования при взаимодействии железа с окислителем, а также повышения прочность матрицы, обеспечивает повышение прочности и морозостойкости получаемого цементного камня.

ВЫВОДЫ

Введение в состав бетона, как тяжелого, так и пористого, железосодержащих веществ обеспечивает повышение их физико-механических свойств, что объясняется образованием новообразований, содержащих значительное количество химически связанной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов, Ю. М. Технология бетона [Текст] / Ю. М. Баженов. – М. : Высш. шк.,1978. – 449 с.
2. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости [Текст] / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, В. С. Дорофеев, А. В. Сиренко. – К. : Будивэльнык, 1991. – 144 с.
3. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М. : Высш. шк., 1989. – 384 с.
4. Пшінько, О. М. Підводне бетонування та ремонт штучних споруд [Текст] : Монографія / О. М. Пшінько. – Дніпропетровськ : Пороги, 2000. – 411 с.
5. Шишкин, А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. – Кривой Рог, 2003. – 336 с.

Получено 25.11.2011

К. В. ГЕРАСИМОВА

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕТОНІВ, МОДИФІКОВАНИХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗОЮ

Криворізький національний університет

Наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей бетонів, які модифіковані речовинами, що містять залізо. Визначено вплив динамічних факторів на фізико-механічні властивості цих бетонів, зокрема міцності їхнього зчеплення з поверхнею бетону існуючої конструкції. В експериментах досліджувалася міцність зчеплення модифікованого цементного тіста з бетонною поверхнею залежно від часу прикладення й тривалості динамічних навантажень. Установлено, що введення до складу звичайного важкого бетону на основі портландцементу речовин, які містять залізо й карбоксиметилцелюлози, приводить до збільшення стійкості бетону до дії динамічних навантажень і підвищує міцність його зчеплення з бетонною поверхнею. Збільшення часу до початку прикладання динамічного навантаження до деякої величини також приводить до збільшення міцності зчеплення цементного тіста з бетонною поверхнею. Введення до складу портландцементу залізовмісних речовин приводить до виділення газу, що сприяє утворенню пор у бетоні й збільшенню його морозостійкості.
міцність, бетон, добавка, адгезія, навантаження, цемент, залізо

EKATERINA GERASIMOVA

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETES, MODIFIED CARBOXYMETHYLCELLULOSES

Krivoy Rog National University

The results of researches of physical and mechanical properties of concretes, which are modified by stufts, containing iron, have been given. Influence of dynamic factors on physical and mechanical properties of these concretes, in particular durability of their binding with the concrete top of existent construction is determined. During experiments binding power of the modified cement test with a concrete top depending on time of improsition and period of the load impact has been examined. It has been found out that infusion of Portland cement stufts, containing iron and carboxymethylcelluloses to the composition of normal-weight concrete leads to, the increase of concrete strength to the action of load impact and bond resistance with concrete top. Time increase before the beginning of imposition of the load impact to some size also lead to increase of bond resistance of cement test with concrete surface. Infusion of iron-containing stufts to the composition of Portland cement leads to gas emission. It conduces pore formation in concrete and increase of its frost-resistance.
durability, concrete, addition, loads, cement, iron

Герасимова Катерина Варфоломіївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики Криворізького національного університету. Наукові інтереси: фізико-механічні властивості будівельних матеріалів і виробів.

Герасимова Екатерина Варфоломеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры физики Криворожского национального университета. Научные интересы: физико-механические свойства строительных материалов и изделий.

Ekaterina Gerasimova – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Physics, Krivoy Rog National University. Scientific interests: physical and mechanical properties of build materials and products.

УДК 691.32

А. Ю. АДАМОВ
Криворізький національний університет

ВЛАСТИВОСТІ ГАЗОБЕТОНІВ, МОДИФІКОВАНИХ ЗАЛІЗИСТИМИ ЦЕОЛІТАМИ

Наведені результати досліджень експлуатаційних властивостей газобетону, модифікованого мінерально-органічною добавкою, що складається з цеолітів на основі заліза і поліспирту. Показано вплив кожного компонента добавки на щільність газобетону. При цьому встановлено, що при додаванні поліспирту в газобетон щільність останнього спочатку збільшується, а досягши певної межі вмісту поліспирту, щільність газобетону починає зменшуватися. Отже, доведено, що дана залежність має оптимум. Таким чином, при певному вмісті поліспирту щільність газобетону буде мінімальною. Це ж явище спостерігається і при введенні до складу газобетону цеолітів на основі заліза. Доведено, що застосована комплексна мінерально-органічна добавка забезпечує пониження щільності і підвищення морозостійкості газобетонів.

комплексна добавка, бетон, температура, міцність, вміст, залежність, залізо, цеоліт

Одним з найважливіших чинників, які визначають вартість експлуатації будівель і споруд, є величина витрат на підтримку в них необхідного температурного режиму.

Серед ефективних матеріалів, які мають низьку теплопровідність і можуть використовуватися для захисту залізобетонних конструкцій, внутрішніх об'ємів будівель і споруд від теплових дій навколишнього середовища, є пористі бетони. Проте вони або при необхідній щільності не мають достатньої міцності при стискуванні, або при необхідній міцності при стискуванні не мають необхідної щільності, що обмежує їх застосування для захисту будівельних конструкцій від теплових дій навколишнього середовища.

Тому завдання отримання пористих бетонів, які мають достатньо високу міцність при стискуванні і експлуатаційні властивості при достатньо низькій щільності, представляє значний науковий і практичний інтерес, а його вирішення актуальне.

Для поліпшення фізико-механічних властивостей газобетонів доцільніше здійснювати модифікацію їх структури за рахунок зміни властивостей міжпорових перегородок. Так, наприклад, як показано в роботах [1, 2], введення до складу портландцементних композицій залізовмісних речовин вже само по собі приводить до підвищення ступеня гідратації цементу, а отже, і кінцевої міцності отримуваного матеріалу.

У той же час відомо, що використання як природного, так і штучного цеоліту для модифікації різних в'яжучих систем дозволяє покращувати їх міцнісні властивості [3, 4]. Проте міцність цементно-піщаних розчинів, які отримують на таких модифікованих в'яжучих, погіршується, що не дозволяє застосовувати цей метод модифікації і вимагає його доопрацювання.

Необхідно відзначити, що у вказаних роботах [3, 4] наведені дослідження властивостей бетонів, розчинів і в'яжучих речовин з використанням алюмінатів цеолітів. У той же час в роботах [1, 5] встановлена можливість отримання штучного залізистого цеоліту, а в роботі [6] показана можливість збільшення міцності газобетонів за рахунок використання комплексної добавки, що складається з штучних залізистих цеолітів і поліспирту. Очевидно, що вид основної речовини в цеоліті впливає на їх властивості і на інші властивості газобетонів, отримуваних із їх використанням.

В експериментах досліджувалася щільність, термостійкість і морозостійкість газобетону залежно від вмісту в ньому компонентів комплексної добавки, яка складається із залізовмісної речовини і поліспирту. Планування експериментів проводилося з урахуванням положень комп'ютерного

© А. Ю. Адамов, 2012

матеріалознавства методом двофакторного експерименту. Як змінні параметри прийняті величини X_1 – витрата поліспирту на 1 000 см^3 цементного тіста і X_2 – витрата залізовмісного цеоліту на 1 000 см^3 цементного тіста. Щільність пористого цементного каменю визначалася шляхом стандартних випробувань зразків.

В умовах експерименту найменшу пористість має цементний камінь, отриманий в результаті твердіння цементного тіста, яке містить 0,6 % комплексної мінерально-органічної добавки (рис. 1).

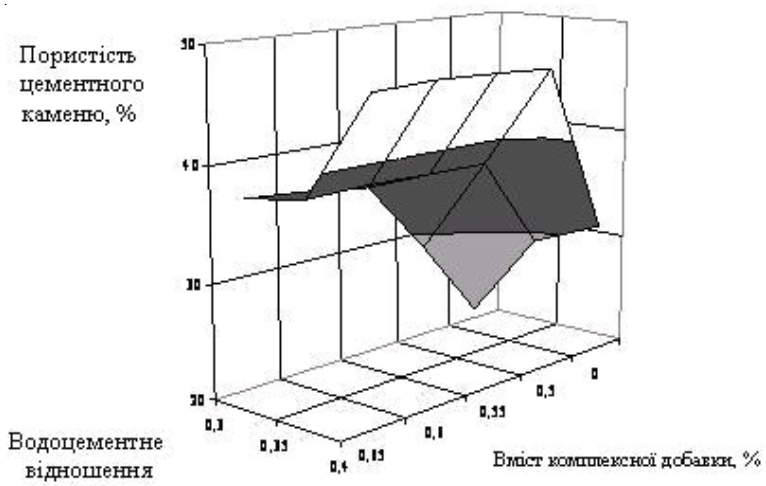


Рисунок 1 – Вплив вмісту комплексної добавки і водоцементного відношення в цементному тісті на пористість цементного каменю.

У цьому випадку найбільш раціональним є вміст в цементному тісті комплексної мінерально-органічної добавки в межах 0,55...0,65 % від маси портландцементу. Те саме спостерігається й в газобетоні (рис. 2).

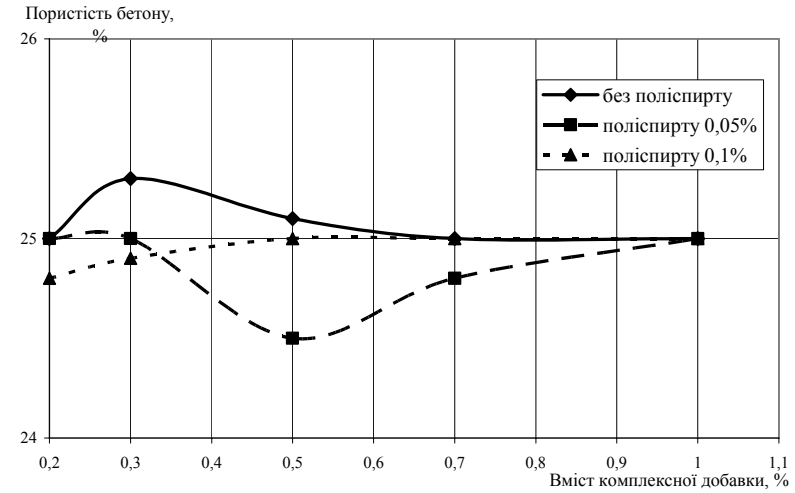


Рисунок 2 – Вплив комплексної добавки на пористість газобетону.

У цій групі експериментів досліджували залежність пористості бетону від вмісту в ньому заповнювача, цементного каменю і комплексної добавки.

У дослідженнях застосовані мелені залізовмісні гірські породи як наповнювач і комплексна добавка. Визначення пористості бетону здійснювалося за стандартними методиками, а також за величиною поглинання води.

Експлуатаційні властивості цементного каменю є однією з найважливіших характеристик, які визначають можливість і ефективність його використання для захисних елементів будівельних конструкцій.

У цьому випадку під теплостійкістю розуміється стійкість цементного каменю до дії змінних позитивних температур.

Стійкість цементного каменю до дії змінних позитивних температур визначалася за величиною міцності цементного каменю при стиску і величиною його адгезії до бетону.

У цій групі досліджень вивчали залежність теплостійкості цементного каменю від кількості теплозмін і вміст в ньому комплексної мінерально-органічної добавки. За теплозміну було прийнято зміну температури від 18±2 до 200±2 °С і охолоджування до температури 18±2 °С.

В умовах експерименту збільшення вмісту комплексної мінерально-органічної добавки до 0,6 % від маси цементу приводить до збільшення теплостійкості цементного каменю.

У всіх випадках (в межах експерименту) зниження міцності цементного каменю починає відбуватися після 30...60 теплозмін. Проте цементний камінь, отриманий без вживання добавок, починає втрачати міцність після 30 теплозмін.

У той же час цементний камінь, що містить комплексну мінерально-органічну добавку, починає втрачати міцність лише після 50 теплозмін. При цьому міра зниження міцності у такого цементного каменю нижча, ніж в цементного каменю без добавки.

Це можна пояснити відмінністю в продуктах гідратації цементу у присутності комплексної мінерально-органічної добавки і без неї. В першу чергу, вочевидь, це наявність мінералів, що містять залізо, які стійкіші в порівнянні з мінералами на основі алюмінію.

В умовах експерименту введення до складу цементного тіста комплексної мінерально-органічної добавки практично не знижує щільність отриманого бетону. При цьому вміст води в бетоні також впливає на щільність бетону.

З результатів цих експериментів можна зробити наступний висновок: збільшення вмісту комплексної мінерально-органічної добавки, понад 0,6 % від маси портландцементу, практично не призводить до помітної зміни щільності ніздрюватого бетону.

В умовах експерименту зменшення часу від моменту готування й укладання бетону до початку його нагрівання, а також збільшення швидкості нагрівання бетону приводить до руйнування бетону, що проявляється у втраті ним маси. Однак втрата маси бетонами, що модифіковані комплексною добавкою, значно менша, ніж у бетонів без добавок.

Це пояснюється тим, що комплексна добавка зміцнює міжпорові перегородки в бетоні. Крім цього, у цій системі знижені її усадочні деформації, це знижує температурні деформації цементного каменю у бетоні, зменшуючи деструктивні процеси при формуванні його структури, а товщина прошарків цементного каменю забезпечує достатню їхню тріщиностійкість при нагріванні.

Морозостійкість бетону визначалася залежно від вмісту в ньому комплексної добавки й температурного режиму твердіння при постійному його складі й оптимальному співвідношенні між компонентами комплексної добавки.

В умовах експерименту введення до складу бетону комплексної добавки приводить до збільшення його морозостійкості на 15...30 %. При цьому оптимальний за морозостійкістю бетону вміст у ньому комплексної добавки становить 0,6 % від маси цементу, що достатньо близько до оптимального його вмісту за міцнісними показниками [6].

Таким чином, введення в газобетон комплексної добавки, яка складається із залізистих цеолітів і поліспирту, приводить до підвищення його експлуатаційних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шишкина, А. А. Свойства и технология пенобетона, модифицированного оксидами железа [Текст] : дис. ... кандидата техн. наук : 05.23.05 / Шишкина Александра Александровна. – Кривой Рог, 2010. – 178 с.
2. Шишкин, А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред [Текст] : дис. ... доктора техн. наук : 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. – Кривой Рог, 2003. – 336 с.
3. Влияние добавки цеолитов на свойства бетонов [Текст] / И. Симеонов, Д. Назърски, В. Крумов, Б. Даракчиев. – София : Час. Висш. Ин-т архит. и стр-ва, 1985. – С. 67–72.
4. Волкова, С. Н. Свойства цементных композиций, наполненных цеолитами [Текст] / С. Н. Волкова, В. П. Селяев // Моделирование в материаловедении : Материалы к 37-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК'37, Одесса, 5–6 мая 1998 / Международная инженерная академия, Одесская гос. академия строительства и архитектуры ; науч. рук. В. А. Вознесенский ; гл. ред. В. А. Вознесенский [и др.]. – Одесса: Астропринт, 1998. – С. 174.
5. Астахова, Н. В. Свойства и технология бетона, модифицированного железистыми цеолітами [Текст] : дис. ... кандидата техн. Наук : 05.23.05 / Астахова Наталья Валентиновна. – Кривой Рог, 2004. – 173 с.

6. Адамов, А. Ю. Газобетоны, модифицированные железистыми цеолитами [Текст] / А. Ю. Адамов, А. А. Шишкин // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 63–67.

Отримано 25.11.2011

А. Ю. АДАМОВ

СВОЙСТВА ГАЗОБЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

Криворожский национальный университет

Приведены результаты исследований эксплуатационных свойств газобетона, модифицированного минерально-органической добавкой, состоящей из цеолитов на основе железа и полиспирта. Показано влияние каждого компонента добавки на плотность газобетона. При этом установлено, что при добавлении полиспирта в газобетон плотность последнего вначале увеличивается, а при достижении определенного предела содержания полиспирта плотность газобетона начинает уменьшаться. Следовательно, доказано, что данная зависимость имеет оптимум. Таким образом, при определенном содержании полиспирта плотность газобетона будет минимальной. Это же явление наблюдается и при введении в состав газобетона цеолитов на основе железа. Доказано, что примененная комплексная минерально-органическая добавка обеспечивает понижение плотности и повышение морозостойкости газобетонов.

комплексная добавка, бетон, температура, прочность, содержание, зависимость, железо, цеолит

ARTUR ADAMOV

PROPERTIES OF GAS CONCRETE, MODIFIED FERROUS ZEOLITE

Krivoy Rog National University

The results of researches of operating properties of gas concrete, modified mineral-organic addition, consisting of zeolite on the basis of iron and polyalcohol have been given. Influence of every component of addition on the gas concrete density has been demonstrated. It has been found out that density of gas-concrete increases during addition of polyalcohol and then density of gas-concrete decreases during reaching of defined limit of polyalcohol containing. Consequently, it has been proved that this dependence has an optimum. Thus, gas-concrete density will be lowest by defined limit of polyalcohol. The same effect is observed during infusion of zeolite based on iron to the gas-concrete composition. It has been proved that the applied complex mineral-organic addition provides lowering of density and increase of frost-resistance of gas-concrete.

complex addition, concrete, temperature, durability, containing, dependence, iron, zeolite

Адамов Артур Юсупович – аспірант кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали та вироби.

Адамов Артур Юсупович – аспирант кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Artur Adamov – graduate student; Department of Technology of Building Products, Materials and Constructions of Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.

УДК 666.974.2

А. Н. ЕФРЕМОВ, Е. Т. БОРОДАЙ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАМНЯ ОГНЕУПОРНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ НАГРЕВЕ

Исследовано влияние температуры прогрева на структурно-фазовые изменения камня щелочных магнезиальных вяжущих. Установлено, что твердение магнезиальных вяжущих на основе периклаза и жидкого стекла происходит за счет образования $Mg(OH)_2$ и керолита. В результате прогрева камня вяжущего выше температуры 600 °С, вследствие дегидратации и аморфизации продуктов твердения, резко увеличивается подвижность катионов натрия, что обеспечивает при подъеме температуры до 900 °С упорядочение структуры $Na_2O{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ и образование форстерита – $2MgO{\cdot}SiO_2$. При введении добавок муллитокорунда и корунда щелочномагнезиальный силикат заменяется нефелином – $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, остается форстерит и зарождается магнезиальная шпинель – $MgO{\cdot}Al_2O_3$. После плавления щелочных силикатов и алюмосиликатов в температурном интервале 1 100–1 200 °С в камне магнезиального вяжущего керамическая связка состоит из форстерита и рекристаллизованного периклаза, а в композициях с высокоглиноземистыми добавками, кроме того, происходит существенное упорядочение структуры магнезиальной шпинели.

огнеупорные магнезиальные щелочные вяжущие, периклаз, муллитокорунд, электропроводность

Одним из основных и наиболее перспективных видов огнеупорных материалов являются магнезиальные огнеупорные материалы на основе оксида магния – периклаза и алюмомагнезиальной шпинели – $MgO{\cdot}Al_2O_3$. Они имеют огромное значение для промышленности, т. к., из широко доступных, это одни из самых высокоогнеупорных материалов. Кроме того, периклаз и шпинель не претерпевает модификационных превращений при нагреве, их тепловое расширение изотропно, они характеризуются значительной химической стойкостью к агрессивному воздействию расплавов металлов и основных шлаков [1]. Шпинельные огнеупоры, кроме того, имеют высокую термостойкость при попеременных нагревах и охлаждениях.

В качестве вяжущего в магнезиальных бетонах применяют тонкомолотые периклаз или шпинель, которые затворяют растворами полифосфата натрия или сульфата магния. Недостатком таких бетонов является то, что при температурах 600–1 000 °С происходит дегазация связок. Выделяющиеся фосфорный и сернистый ангидриды токсичны, вызывают коррозию оборудования. Дегазация влечет значительную потерю прочности и увеличение пористости, что понижает стойкость футеровок против воздействия термомеханических нагрузок, коррозии расплавами металлов и шлаков.

Указанных недостатков лишены вяжущие на основе периклаза или шпинели, затворенные растворами силиката (жидкое стекло) с новыми минеральными добавками, обеспечивающими повышение исходной прочности при обычной температуре. Характеристика их основных технологических и физико-механических свойств дана в публикациях [2–4]. Цель настоящей работы – изучить структурно-фазовые изменения камня вяжущих при нагреве, что позволит целенаправленно регулировать их эксплуатационные свойства.

Исследования проводились с использованием термогравиметрии, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии, измерения температурной зависимости электропроводности камня вяжущих.

На кривой ДТА и ДТГ исходного периклазового порошка марки ППИ-94 (рис. 1) фиксируются четыре слабых, но достаточно четких эндоэффекта при температурах: 100–180, 305–425, 425–490 и

© А. Н. Ефремов, Е. Т. Бородай, 2012

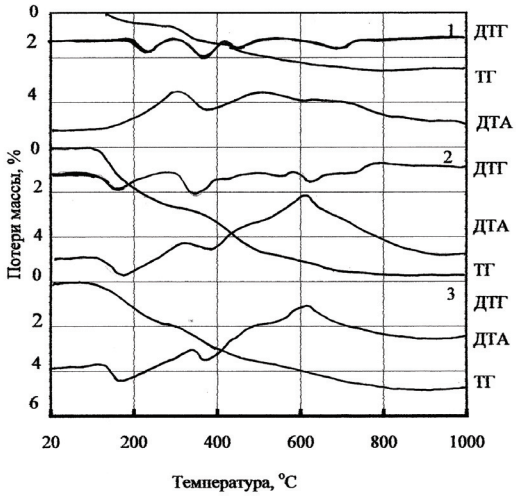


Рисунок 1 – Дериватограммы исходного периклаза и камня жидкостекольных магнезиальных вяжущих после 28 суток нормального твердения и сушки: 1 – исходный периклаз; 2 – вяжущее «периклаз = 100»; 3 – вяжущее «периклаз + муллитокорунд = 67 + 33».

610–720 °С. При этом общая потеря массы составляет 2,4 %, что свидетельствует о некоторой гидратации периклаза. Согласно [5], указанные эндоэффекты связаны: первый – с удалением физически связанной воды, второй – с удалением кристаллизационной воды из $Mg(OH)_2$, третий – с дегидратацией $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и последний – с декарбонизацией $MgCO_3$.

На кривой ДТА камня вяжущего «периклаз + жидкое стекло» эндоэффекты в интервалах температур 100–285 и 305–515 °С с экстремумами при 150 и 375 °С значительно усиливаются. Кроме того, на кривой ДТГ фиксируется четкий двойной эндоэффект потери массы при температуре 515–595 и 595–655 °С с минимумами при 550 и 615 °С. В температурных интервалах 100–285 и 305–515 °С теряется соответственно 45, 38, а при двойных высокотемпературных эффектах – 5 и 7 % от общей потери массы, составляющей 8,2 %.

Первый, низкотемпературный эндоэффект связан, вероятно, с удалением физически связанной воды из общей массы продуктов твердения. Второй – с удалением кристаллизационной воды из $Mg(OH)_2$, а два высокотемпературных – с дегидратацией слабозакристаллизованных гидросиликатов магния. Судя по общей потере массы, равной около 5,8 % (с вычетом 2,4 % потерь массы исходного периклаза), и соотношению масс кристаллизационной воды, степень гидратации периклаза остается невысокой и основным продуктом твердения является $Mg(OH)_2$.

О таком характере гидратации периклаза в тесте нормальной густоты свидетельствуют ИК-спектрограммы исходного периклаза и камня периклазового жидкостекольного вяжущего, приведенные на рис. 2. На кривой ИКС исходного периклаза присутствуют слабые широкие полосы отражения с частотами 3 670–3 730 и 1 440–1 600 см$^{-1}$, свидетельствующие о наличии гидроксильных групп, а

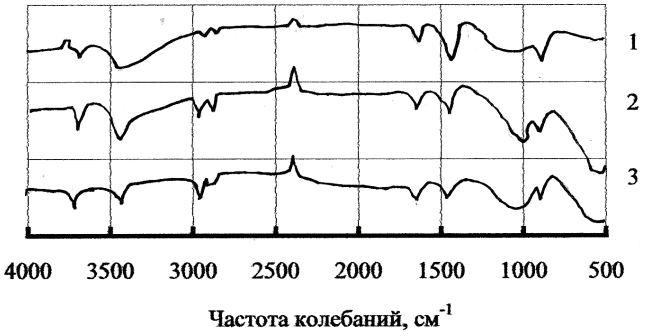


Рисунок 2 – ИК-спектрограммы исходного периклаза и камня жидкостекольных магнезиальных вяжущих после 28 суток нормального твердения и сушки: 1 – исходный периклаз; 2 – вяжущее «периклаз = 100»; 3 – вяжущее «периклаз + муллитокорунд = 67 + 33».

также узкие, но также слабые полосы 2 900–3 000, 2 330–2 370, 1 600–1 700 $см^{-1}$, отражающие присутствие молекулярной воды. В пробе камня жидкостекольного вяжущего эти полосы заметно усиливаются. Кроме того, появляется достаточно интенсивная широкая полоса с частотами 960–1 170 $см^{-1}$, отражающая появление связей -Si-O-Mg- [6].

При введении добавок муллитокорунда и корунда кривые дериватографического и ИКС анализов практически одинаковы (на рис. 1 и 2 показаны данные только для добавки муллитокорунда). Их характер идентичен с характером кривых для периклазового вяжущего, но общие потери массы на 26–27 % ниже, что свидетельствует о периклазе как основном структурообразующем компоненте и некотором повышении степени его гидратации с введением высокоглиноземистых добавок, практически инертных по отношению к периклазу и жидкому стеклу при обычной температуре.

Указанный механизм структурообразования при обычной температуре подтверждается данными рентгенофазового анализа. На рентгенограмме исходного периклаза, кроме сильных отражений MgO (d = 0,242; 0,210; 0,148 нм), присутствуют слабые отражения форстерита – $2MgO{\cdot}SiO_2$ (d = 0,389; 0,277; 2,51; 0,245; 0,226 нм) и отдельные, очень слабые отражения $Mg(OH)_2$ (d = 0,478; 0,237; 0,179; 0,157 нм) и $MgCO_3{\cdot}3H_2O$ (d = 0,387; 0,303; 0,261 нм) [7, 8].

На рентгенограмме камня вяжущего «периклаз + жидкое стекло» отражения MgO и форстерита остаются практически неизменными, реликтовый $MgCO_3{\cdot}3H_2O$ не фиксируется, растут и становятся более четкими пики $Mg(OH)_2$. Кроме того, появляются слабые, размытые отражения керолита (d = 0,731; 0,372; 0,360; 0,302 нм) [7, 8]. Присутствием керолита объясняется двойной эндоэффект удаления кристаллизационной воды на кривой ДТГ и ТГ (рис. 1) в температурных интервалах 515–595 и 595–655 °С [5, 9].

Рентгенограммы камня вяжущих с добавками муллитокорунда и корунда практически идентичны и отличаются между собой наличием на первой и отсутствием на второй слабых отражений реликтового муллита высокоглиноземистых добавок. От рентгенограммы камня вяжущего без добавок они отличаются сильными линиями корунда, меньшей интенсивностью $Mg(OH)_2$ и гидросиликата магния.

Сравнительно быстрое схватывание периклазового вяжущего [2] приводит, вероятно, к тому, что продукты твердения представляют собой смесь микрокристаллов $Mg(OH)_2$ и гидросиликата магния, скоагулировавшего в массе силиката натрия. При этом возможно образование смешанных натрий-магниевых гидросиликатов, на что указано, например, в работе [7].

Микрофотографии камня магнезиальных вяжущих тоже примерно одинаковы. Так, на электронных микрофотографиях поверхности скола камня вяжущего «периклаз + корунд = 67 + 33» на основе жидкого стекла после нормального твердения и сушки видно, что его структура достаточно однородная и плотная, характеризуется незначительным наличием мелких пор. Зерна вяжущего связаны между собой гелеобразными продуктами твердения (рис. 3).

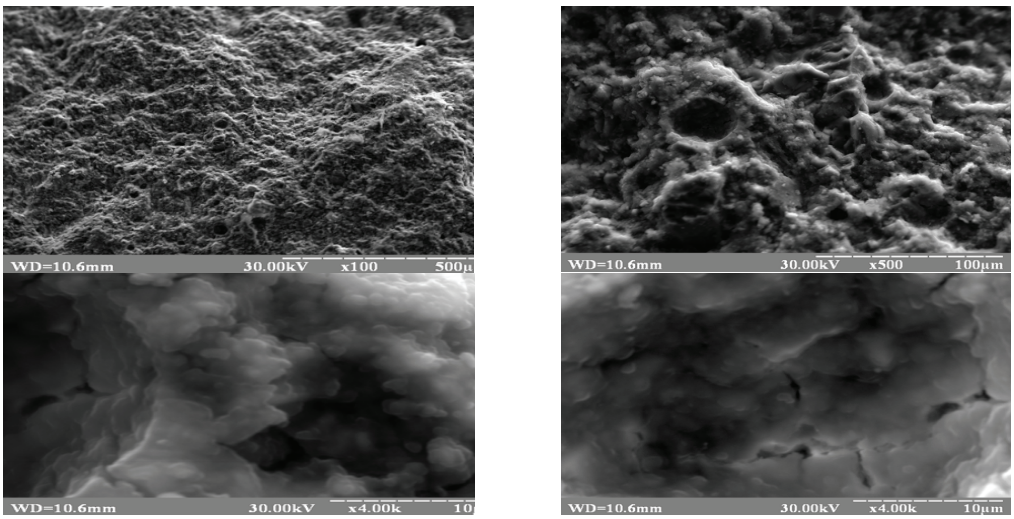


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии поверхности скола камня вяжущего «периклаз + корунд = 67 + 33» на основе $Na_2O{\cdot}2{,}9SiO_2$ после сушки при температуре 110 °С.

Общий характер влияния температуры нагрева на электропроводность камня магнезиальных вяжущих такой же, как и для алюмосиликатных вяжущих (рис. 4). Для камня вяжущего «периклаз + жидкое стекло» после заметного скачка электропроводности в температурном интервале 700–800 °С, наблюдается практическая остановка роста электропроводности при температурах 800–900 °С, что связано, вероятно, с упорядочением структуры и упрочнением связи -Si-O-Na, а также с образованием магнезиального силиката $Na_2O{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$. На это указывает появление достаточно четких его отражений с d = 0,255; 0,211; 0,183; 0,149 нм [7, 8] на рентгенограмме камня вяжущего, предварительно обожженного при 900 °С.

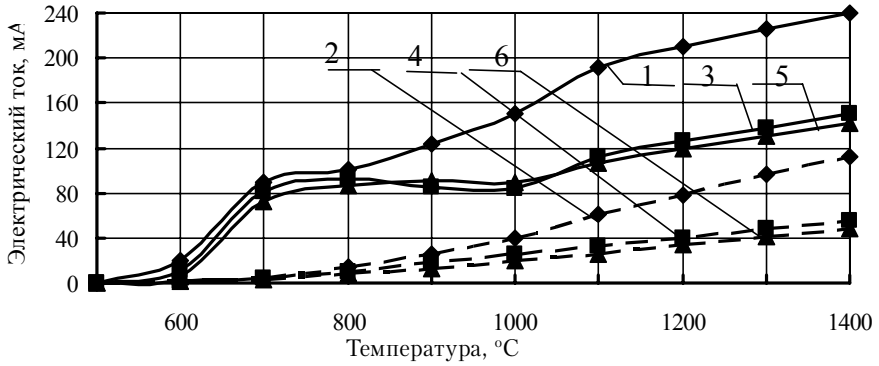


Рисунок 4 – Зависимость электропроводности камня магнезиальных вяжущих на основе $Na_2O{\cdot}2{,}9SiO_2$ от температуры нагрева: 1 – «периклаз = 100», первый нагрев; 2 – «периклаз = 100», второй нагрев; 3 – «периклаз + муллитокорунд = 67 + 33», первый нагрев; 4 – «периклаз + муллитокорунд=67+33», второй нагрев; 5 – «периклаз + корунд = 67 + 33», первый нагрев; 6 – «периклаз + корунд = 67 + 33», второй нагрев.

При введении высокоглиноземистых добавок характер кривых проводимости при 800–1 000 °С меняется – рост электропроводности камня вяжущего с добавкой корунда прекращается, а при введении муллитокорунда даже падает. Как показывает рентгенофазовый анализ, в обоих случаях снижение подвижности катионов натрия связано с образованием нефелина.

Прирост электропроводности заметно увеличивается в интервале температур 1 000–1 100 °С и вызван, вероятно, переходом щелочных соединений в расплав вследствие образования легкоплавких эвтектик [10] с форстеритом и примесями. Полный их переход в расплав влечет прямопропорциональный и одинаковый со вторым нагревом прирост электропроводности при дальнейшем подъеме температуры до 1 400 °С. В результате этого после обжига при 1 200 °С щелочные соединения на рентгенограммах не фиксируются, становятся острыми и существенно более сильными отражения магнезиальной шпинели в композициях с высокоглиноземистыми добавками. Кроме того, по сравнению с температурой 900 °С, в композициях «периклаз = 100» и «периклаз + муллитокорунд = 67 + 33» ослабевают пики форстерита.

После обжига при температуре 1 400 °С в камне вяжущего «периклаз + корунд = 67 + 33» на основе жидкого стекла существенно уменьшается размер пор, но увеличивается их количество. Наблюдается значительная коррозия периклаза и корунда, которые сращиваются в монолит через прослойки шпинели (рис. 5).

Таким образом, твердение магнезиальных вяжущих на основе периклаза и жидкого стекла происходит в результате образования $Mg(OH)_2$ и керолита.

В результате прогрева камня вяжущего «периклаз + жидкое стекло» выше температуры 600 °С, вследствие дегидратации и аморфизации продуктов твердения, резко увеличивается подвижность катионов натрия, что обеспечивает при подъеме температуры до 900 °С упорядочение структуры $Na_2O{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ и образование форстерита – $2MgO{\cdot}SiO_2$.

В композициях «периклаз + корунд (муллитокорунд) + жидкое стекло» щелочной магнезиальный силикат заменяется нефелином – $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, остается форстерит и зарождается магнезиальная шпинель – $MgO{\cdot}Al_2O_3$.

После плавления щелочных силикатов и алюмосиликатов в температурном интервале 1 100–1 200 °С в камне вяжущего «периклаз + жидкое стекло» керамическая связка состоит из форстерита и рекристаллизованного периклаза, а в композициях с высокоглиноземистыми добавками, кроме того, происходит существенное упорядочение структуры магнезиальной шпинели.

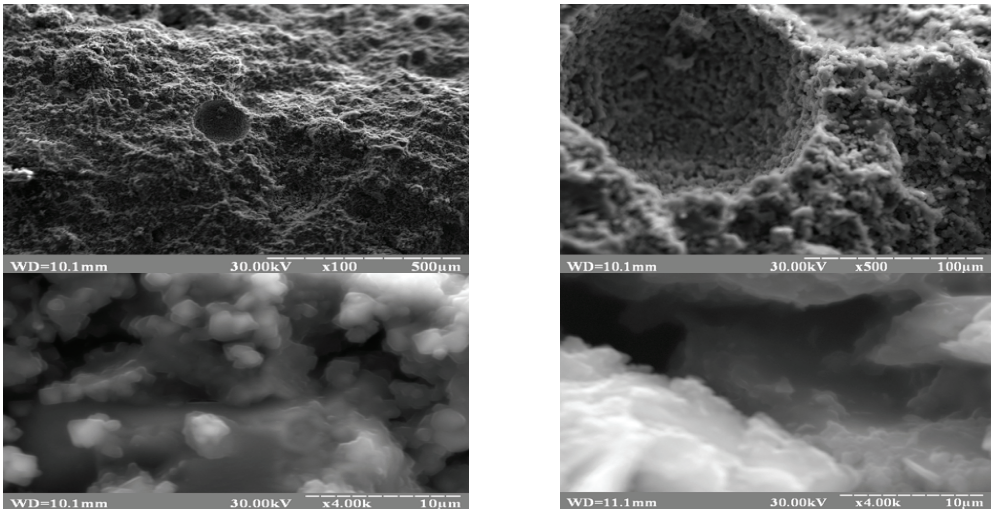


Рисунок 5 – Электронные микрофотографии поверхности скола камня вяжущего «периклаз + корунд = 67 + 33» на основе $Na_2O{\cdot}2{,}9SiO_2$ после обжига при температуре 1 400 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов [Текст] / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – М. : Металлургия, 1996. – 602 с.
2. Ефремов, А. Н. Прочностные и технологические свойства огнеупорного вяжущего на основе периклаза и жидкого стекла [Текст] / А. Н. Ефремов, М. В. Деркач, Е. Т. Ширинова // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2005. – Вип. 2005-1(49) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 155–159.
3. Yefremov, A. N. Alkaline binders for refractory concretes on the basis of soluble silicates and aluminates of sodium [Текст] / A. N. Yefremov // 2007-International conference alkali activated Materials-Research, Production and Utilization : Proceedings / Zeithamlova Milena (editor). – Praha : Zeithamlova Vilena, Ing., 2007. – P. 717–724.
4. Ефремов, А. Н. Щелочные вяжущие периклазового и шпинельного составов для огнеупорных бетонов на основе растворимых силикатов и алюминатов натрия [Текст] / А. Н. Ефремов // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2007. – Вип. 2007-6(68) : Баштові споруди: матеріали, конструкції, технології. – С. 80–87.
5. Вайвад, А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества [Текст] / А. Я. Вайвад. – Рига : Зинатне, 1971. – 336 с.
6. Плюсина, И. И. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / И. И. Плюсина. – М. : Изд-во МГУ, 1976. – 175 с.
7. Ключаров, Я. В. Процессы твердения и технические свойства магнезиального огнеупорного раствора для футеровок вращающихся печей [Текст] / Я. В. Ключаров, Н. В. Мешалкина // Цемент. – 1957. – № 5. – С.14–19.
8. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.
9. Боженов, П. И. Технология автоклавных материалов [Текст] / П. И. Боженов. – Л. : Стройиздат, 1978. – 368 с.
10. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. третий. Тройные силикатные системы [Текст] / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.

Получено 26.11.2011

О. М. ЄФРЕМОВ, К. Т. БОРОДАЙ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ЗМІНИ КАМЕНЮ ВОГНЕТРИВКИХ ЛУЖНИХ МАГНЕЗІАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ ПРИ НАГРІВАННІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив температури прогрівання на структурно-фазові перетворення каменю лужних магнезіальних в'яжучих. Встановлено, що твердіння магнезіальних в'яжучих на основі периклазу й рідкого скла відбувається за рахунок утворення $Mg(OH)_2$ і кероліту. В результаті прогрівання каменю в'яжучого вище температури 600 °С, внаслідок дегідратації й аморфізації продуктів твердіння, різко збільшується рухливість катіонів натрію, що забезпечує при підніманні температури до 900 °С упорядкування структури $Na_2O{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$ і утворення форстериту – $2MgO{\cdot}SiO_2$. При введенні добавок мулітокорунду й корунду лужний магнезіальний силікат заміняється нефеліном – $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$,

залишається форстерит і зароджується магнезіальна шпінель – $MgO \cdot Al_2O_3$. Після плавлення лужних силікатів і алюмосилікатів у температурному інтервалі 1 100–1 200 °С у камені магнезіального в'яжучого керамічна зв'язка складається з форстериту й рекристалізованого периклазу, а в композиціях з високоглиноземистими добавками, крім того, відбувається істотне впорядкування структури магнезіальної шпінелі.
вогнетривкі магнезіальні лужні в'яжучі, периклаз, мулітокорунд, електропровідність

ALEXANDER YEFREMOV, EKATERINA BORODAJ

STRUCTURALLY-PHASE CHANGES OF STONE HEAT-RESISTING ALKALINE MAGNESIAN ASTRINGENT DURING HEATING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of bake out temperature on structurally-phase changing of stone of alkaline magnesian astringent has been examined. It has been found out that a hardening of magnesian astringent based on periclase and liquid glass happens due to formation $Mg(OH)_2$ and kerolite. As a result of stone binder warmup above temperature 600 °C, in con-sequence of dehydration and amorphicity of material of hardening, Na cations mobility increases. It provides ordering of structure $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ and formation forsterite $2MgO \cdot SiO_2$ at temperature rise to 900 °C. During infusion of adding mullite-corundum and corundum, alkaline magnesian silicate is replaced by nepheline – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, and forsterite remains and magnesian spinel – $MgO \cdot Al_2O_3$ originates. The ceramic bond consists of forsterite and recrystallized periclase. After fusion of alkaline silicates and aluminosilicate in a temperature interval 1 100–1 200 °C in stone of magnesian binder. There is an ordering of structure of magnesian spinel in compositions with higt aluminous additions.
the refractory magnesian alkaline binder, periclase, mullite-corundum, electric conductivity

Єфремов Олександр Миколайович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: в'яжучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Бородай Катерина Таєрівна – асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.

Ефремов Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Бородай Екатерина Таеровна – ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Alexander Yefremov – DSc (Eng), Professor; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: binders and concretes on the basis of industrial waste; heat-resistant concretes.

Ekaterina Borodaj – assistant; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: heat-resistant binders and concretes.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали
Випуск 2012-1(93)

УДК 666.972.162

Е. В. ЕГОРОВА, В. Г. ВЕШНЕВСКАЯ, С. И. ЧУРСИН
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА НА ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ И РАННЮЮ ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Приведены данные по влиянию органо-минерального модификатора, содержащего доменный гранулированный шлак Донецкого металлургического завода, молотый микрокремнезем из шламонакопителей Стахановского завода ферросплавов, суперпластификатор (С-3) и щелочной агент (Na_2SO_4) на подвижность цементных паст, ее сохранность во времени и раннюю прочность цементного камня. Установлено, что цементные пасты, содержащие в своем составе Na_2SO_4, имеют стабильные значения подвижности в течение продолжительного времени твердения (90 минут). Модифицированные цементные пасты характеризуются более высокими показателями предела прочности при сжатии цементного камня в проектном возрасте (на 23 и 11 % по сравнению с составами без добавок), но отличаются медленными темпами набора прочности в ранние сроки.

цементная паста, цементный камень, микрокремнезем, органо-минеральный модификатор, подвижность

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ускоренно развивается технология производства современных бетонов, к которым относятся самоуплотняющиеся бетоны (SCC) и бетоны с высокими эксплуатационными свойствами [1–2].

Применение самоуплотняющегося бетона позволяет существенно повысить производительность и создать безопасные условия труда при укладке бетонных смесей [3].

Введение активных минеральных добавок оказывает влияние на свойства бетона [4]. Это связано прежде всего с тем, что мелкие частицы, обычно имеющие дисперсность больше, чем портландцемент, проявляют более высокую подвижность в среде гидратирующихся компонентов цементных систем.

Известно, что введение минеральных наполнителей в качестве самостоятельной составляющей бетонных и растворных смесей является одним из существенных резервов повышения экономичности цементных композиций по стоимости и расходу цемента и улучшению их свойств.

При введении в бетон тонкодисперсных минеральных наполнителей проявляется «эффект микронаполнителя», который выражается в повышении его прочности и является частью эффекта гидравлически активных наполнителей [5].

Дисперсные наполнители восполняют дефицит в мелких частицах гранулометрического состава цемента, которые могут увеличить как текучесть, так и стабильность показателей подвижности свежеприготовленной бетонной смеси. Они также заполняют пространство между относительно более крупными зернами цемента, следовательно, уменьшают водопотребность цементной пасты [6].

Одним из направлений эффективного использования тонкодисперсных минеральных наполнителей в технологии бетона является модифицирование их поверхности.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), в том числе пластифицирующие, являются неотъемлемым компонентом в современной технологии бетона. Особое значение они приобрели в результате создания суперпластификаторов – добавок, позволяющих снизить водопотребность бетонных смесей на 25–30 % или существенно повысить их подвижность.

© Е. В. Егорова, В. Г. Вешневская, С. И. Чурсин, 2012

Известно [8], что подвижность и сроки схватывания цементной пасты, а также подвижность бетонной смеси зависят от вида и количества введения органических добавок. Так, суперпластификаторы в виде анионных полиэлектролитов (продукты конденсации нафталин (меламин) сульфокислоты с формальдегидом – СНФ, СМФ) не обеспечивают требуемый уровень подвижности бетонных смесей и цементных паст в течение определенного времени. Введение добавки Na_2SO_4 в состав цементной пасты способствует повышению подвижности, в результате чего снижается величина адсорбции СНФ-суперпластификатора [8].

Целью работы является оценка эффективности органо-минерального модификатора, содержащего доменный гранулированный шлак, микрокремнезем, суперпластификатор и щелочной агент на свойства цементных паст и цементного камня.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении экспериментальных исследований использованы следующие материалы:

– портландцемент (ПЦ) Балаклеевского комбината CEM I-500 N (активность 52,5 МПа);

– агломерированный микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов мокрой газоочистки (МК);

– молотый доменный гранулированный шлак Донецкого металлургического завода;

– разжижитель С-3 (ТУ 2481-001-51831493-00);

– натрий сернокислый технический (ГОСТ 6318-77).

Показатели подвижности цементных паст определяли по расплыву мини конуса. Начало схватывания определяли с помощью стандартной методики с использованием прибора Вика. Состав цементных паст приведен в табл. 1. После определения подвижности изготавливали образцы-кубы с размером ребра 2 см, которые твердели в нормальных условиях в течение одних, трех и двадцати восьми суток.

Таблица 1 – Составы цементных паст

№ состава	Содержание основных компонентов, %					Вода
	ПЦ	Шлак	МК	Na_2SO_4	С-3	
1	100	–	–	–	1,5	В/В = 0,27
2	35	32,5	32,5	–		
3	20	40	40	–		
4	35	32,5	32,5	1		
5	20	40	40	1		

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рисунка 1, начальное значение подвижности цементных паст, содержащих органо-минеральный модификатор (2–5 составы), несколько ниже, по сравнению с контрольным (состав № 1). После выдержки цементных паст в течение 90 минут (при соблюдении условий, исключающих испарение воды), показатели подвижности для 2–5 составов снизились на 13, 9, 6 и 5 % соответственно, а для состава № 1 (контрольный) эта величина составила 20 % от начальной. При введении в состав цементной пасты добавки сульфата натрия (составы 4, 5) отмечено большее значение диаметра расплыва цементного теста по сравнению с составом без сульфата натрия (составы 2, 3). Вероятно, это связано с конкуренцией анионов SO_4^{2-} и молекул С-3 за положительно заряженные центры адсорбции поверхности портландцемента и минеральных добавок, в результате чего в жидкой фазе остается большее количество неадсорбированного суперпластификатора [8].

Введение в цементные пасты органо-минерального модификатора ускоряет начало их схватывания (табл. 2). Вероятно, в результате щелочной активации доменного гранулированного шлака, которая вызывает деполимеризацию кремнекислородного аниона, содержащегося в нем, происходит интенсификация гидратации вяжущего с образованием большего количества новообразований, что сказывается на сроках схватывания [9]. Следует также отметить, что составы, содержащие Na_2SO_4, имеют более высокие показатели предела прочности при сжатии цементного камня в проектном возрасте, и в дальнейшем отличаются медленными темпами набора прочности от 1 до 3 суток.

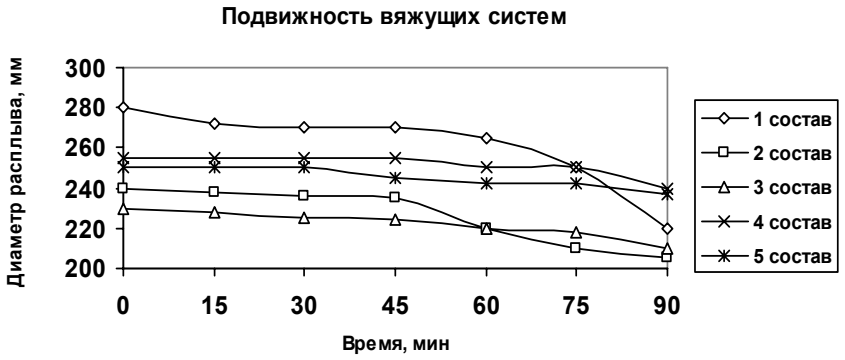


Рисунок 1 – Зависимость подвижности цементных паст от времени выдержки.

Таблица 2 – Физико-механические свойства цементных паст

№ состава	Начало схватывания	Средняя плотность, кг/м^3	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сутки		
				1	3	28
1	3 часа	2 220	6,8	32,25	44,15	50,25
2	2 часа	2 230	6,5	5,68	23,63	47,74
3	2 часа	2 240	6,3	3,5	13,13	44,73
4	2 часа 15 минут	2 246	6,23	4,8	14,88	58,71
5	1 час 50 минут	2 242	6,25	3,0	14	49,6

ВЫВОДЫ

Обеспечение необходимой подвижности цементной пасты, ее сохранность во времени, а также физико-механические свойства цементного камня зависят от состава органо-минерального модификатора. Установлено, что добавка Na_2SO_4 в составе цементной пасты способствует повышению подвижности и сохранению ее во времени в результате снижения величины адсорбции СНФ-суперпластификатора. Также добавка Na_2SO_4 уплотняет структуру цементного камня, что характеризует уменьшение водопоглощения более чем на 8 %, увеличение средней плотности. Предел прочности при сжатии цементного камня в поздние сроки твердения (составы 4, 5) увеличивается на 23 и 11 % соответственно по сравнению с составами без добавок (2–3), что свидетельствует об эффективности рассмотренного органо-минерального модификатора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайченко, Н. М. Органо-минеральные модификаторы высокопрочных бетонов на основе смеси суперпластификаторов [Текст] / Н. М. Зайченко, Е. В. Сахошко // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди» / НУВГП. – Рівне, 2006. – Випуск 14. – С. 57–63.
2. Brouwers, H. J. H. Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study [Текст] / H. J. H. Brouwers, H. J. Radix // Cement and Concrete Research. – 2005. – 35. – P. 2116–2136.
3. Болотских, О. Н. Самоуплотняющийся бетон и его диагностика. Часть 1. Самоуплотняющийся бетон: история, состав, свойства, преимущества и перспективы [Текст] / О. Н. Болотских // Бетон и железобетон в Украине. – 2006. – № 6. – С. 2–6.
4. Сычев, М. М. Твердение вяжущих веществ [Текст] / М. М. Сычев. – Л. : Стройиздат (Ленингр. отделение), 1974. – 80 с.
5. Каримов, Ильдар. Влияние тонкодисперсных минеральных наполнителей на прочность бетона (литературный обзор) [Электронный ресурс] / Ильдар Каримов. – Режим доступа к статье : http://www.diaspro.com.
6. Nehdi, Moncef. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials [Текст] / Moncef Nehdi // Cement and Concrete Research. – 2000. – 30. – P. 1663–1669.
7. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] : справ. пособие [пер. с англ.] / под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
8. Zaichenko, N. M. High-strength fine-grained concretes with modified mineral admixtures of fly ash and milled slag of power station [Текст] / N. M. Zaichenko, A. K. Khalyushev, E. V. Sakhoshko // Alkali Activated Materials – Research, Production, Utilization : Intern. Conf., June 2007 : Proc. / Česká Rozvojová Agentura. – Prague, 2007. – P. 745–756.

9. Щербак, С. А. Характеристика шлаков и их активация [Электронный ресурс] / С. А. Щербак, М. А. Елисеева, Н. В. Калиниченко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури : збірник наукових праць / Придніпровська державна академія будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ : ПДАБА, 2009. – листопад (№ 11 (140)). – Режим доступу : http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Vpabia/2009_11/sherbak.pdf

Получено 29.11.2011

О. В. ЄГОРОВА, В. Г. ВЕШНЕВСЬКА, С. І. ЧУРСІН

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОГО МОДИФІКАТОРА НА РУХЛИВІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ ПАСТ І РАННЮ МІЦНІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Наведено дані щодо впливу органо-мінерального модифікатора, що містить доменний гранульований шлак Донецького металургійного заводу, мелений мікрокремнезем зі шламонакопичувачів Стаханівського заводу феросплавів, суперпластифікатор (С-3) і лужний агент (Na_2SO_4) на рухливість цементних паст, її стабільність у часі та ранню міцність цементного каменю. Встановлено, що цементні пасти, що містять у своєму складі Na_2SO_4, мають стабільні значення рухливості протягом тривалого часу твердіння (90 хвилин). Модифіковані цементні пасти характеризуються більш високими показниками міцності при стиску цементного каменю в проектному віці (на 23 і 11 % у порівнянні зі складами без добавок), але відрізняються повільними темпами набирання міцності в ранні терміни.
цементна паста, цементний камінь, мікрокремнезем, органо-мінеральний модифікатор, рухливість

ELENA EGOROVA, VICTORIA VESHNEVSKAYA, SERGEY CHURSIN

EVALUATING OF THE EFFECTIVENESS OF ORGANO-MINERAL MODIFIER ON THE MOBILITY OF CEMENT PASTES AND EARLY STRENGTH OF CEMENT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Facts of the effect of organic-mineral modifier containing granulated blast-furnace slag of Donetsk Metallurgical Works, ground silica fume slurry damps of Stakhanov Ferroalloy Works, superplasticizer (C-3), and an alkaline agent (Na_2SO_4) to the mobility of cement pastes and their preservation in time and early strength of cement (90 min). It has been established that the cement paste, containing in its composition Na_2SO_4, have stable values of mobility during prolonged interval of hardening. The modified cement pastes have higher rates of strength during compression of cement stone in the specified age (on 23 and 11% as compared to compositions without additions), but differ in slow time of strength generation in the early period.
cement paste, cement stone, silica fume, the organic-mineral modifier, mobility

Єгорова Олена Володимирівна – асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: бетони, що самоущільнюються.

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.

Чурсін Сергій Іванович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: довговічність бетонних і залізобетонних виробів.

Егорова Елена Владимировна – ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: самоуплотняющиеся бетоны.

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.

Чурсин Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: долговечность бетонных и железобетонных изделий.

Elena Egorova – assistant; Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: self-compacting concretes.

Victoria Veshnevskaya – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: portland cement concretes with aggregates of waste products.

Sergey Chursin – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: life time of concrete and reinforced concrete products.

УДК 625.855.3

А. А. СТУКАЛОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ И КРИТЕРИЯХ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

В работе проанализированы закономерности и критерии, характеризующие процессы старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов. Показаны основные процессы, приводящие к необратимым изменениям состава и структуры органического вяжущего и асфальтобетона, и влияние на старение органических вяжущих и композиционных материалов на их основе минеральных составляющих асфальтобетонной смеси. Приведены основные критерии, позволяющие предсказать изменение физико-механических свойств и эксплуатационных показателей качества асфальтобетонных покрытий.

битум, необратимые изменения, асфальтобетон, критерии старения, долговечность асфальтобетона

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Асфальтобетон является наиболее широко применяемым материалом для строительства и ремонта автомобильных дорог как в Украине, так и за рубежом.

Существенным недостатком асфальтобетона является его склонность к старению. Старение начинается с производства асфальтобетонной смеси и продолжается при термостатировании в термосбункерах, транспортировании смеси к месту строительства, укладке в конструктивные слои дорожной одежды, в процессе эксплуатации.

Долговечность асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов зависит, прежде всего, от скорости процессов необратимого изменения состава и структуры битума на поверхности минеральных материалов. Исследования, проведенные компанией Shell Bitumen U. K., показали, что на технологических этапах приготовления асфальтобетонных смесей, хранения, транспортировки и устройстве покрытий нежестких дорожных одежд индекс старения битума (отношение вязкости состарившегося битума (η_a) к вязкости исходного битума (η_0)) увеличилось на пять единиц, в то время как после восьми лет эксплуатации асфальтобетона в покрытии всего лишь на единицу [1].

В настоящее время отсутствуют системные исследования старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, а также обобщающий материал, характеризующий необратимые изменения свойств асфальтобетонных покрытий от начала производства смеси и до разрушения конструктива дорожных одежд в результате старения.

Целью работы является анализ закономерностей и критериев, характеризующих старение асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов.

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА СТАРЕНИЯ И КРИТЕРИЕВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ НЕОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

Старение битума – это процесс, при котором происходят физические, химические и структурные превращения в результате воздействия различных факторов, в том числе и от действия механических нагрузок от проезжающего транспорта. При этом следует различать обратимые и необратимые изменения. Первые связаны с перестройкой надмолекулярной структуры битумов (физическое

© А. А. Стукалов, 2012

старение), которая способна к восстановлению при нагревании. Вторые сопровождаются реакциями в битуме, приводящими к изменению его химического состава (химическое старение) [2].

Основными внешними факторами, влияющими на битум, находящийся в тонком слое, является кислород воздуха, высокая температура, ультрафиолетовое и радиационное облучение, вода и поверхность минерального материала.

Приготовление асфальтобетонной смеси осуществляется при температурах 160–170 °С перемешиванием битума с минеральными материалами. При этих температурах происходит взаимодействие тонкого слоя битума с кислородом воздуха, приводящее к интенсивному старению битума [3].

Окислительные процессы происходят в битумах по схеме цепного механизма окисления Баха-Энглера. Под действием температуры (Т), кислорода воздуха (О) и ультрафиолетового облучения (УФ) в смолах (С) и асфальтенах (А) образуются свободные радикалы, которые инициируют появление свободных радикалов в маслах (М). Свободные радикалы, реагируя с кислородом, образуют перекисные радикалы и гидроперекиси, дальнейшие превращения которых ведут к возникновению высокомолекулярных веществ смешанного характера [4].

Проведенные непосредственно на асфальтобетонном заводе (АБЗ) исследования [5] свидетельствуют о том, что наиболее интенсивное старение битума происходит при приготовлении асфальтобетонной смеси, а главной причиной старения битума в рабочем котле и асфальтосмесителе является окисление его кислородом воздуха, обусловленное, в частности, существующей технологией подачи битума в дозатор.

Для выявления основных закономерностей и динамики процесса старения битума в рабочем котле АБЗ была изготовлена модель рабочего котла, исследования на которой проводились в двух режимах: динамическом и статическом.

В результате испытания проб битума марок БНД 60/90 и БНД 90/130 было установлено, что наибольшие изменения физико-механических свойств происходят при испытании вяжущего в динамическом режиме, соответствующем режиму работы котла при приготовлении асфальтобетонной смеси, что подтверждает предположения о негативном влиянии существующей технологии подачи битума в дозатор [5].

Старение битума сопровождается изменением химического группового состава в результате превращения масел в смолы, а смол – в асфальтены. Следует отметить, что превращение смол в асфальтены происходит быстрее, чем превращение масел в смолы [2]. А. С. Колбановской показано [3], что процессы необратимого структурообразования в битумах протекают в три стадии:

– образование коагуляционной сетки асфальтенов из надмолекулярной структуры смол;
– развитие жесткой пространственной структурной сетки асфальтенов;
– разрушение жесткой пространственной структурной сетки.

В работе [1] для оценки интенсивности старения битума в тонкой пленке под действием температурно-временных факторов использован метод тонкопленочной хроматографии с ионизационным детектором (метод «Ятроскан»). Оценка изменения группового состава битумов марок БНД 60/90 и БНД 90/130 выполнена в пленках толщиной 50 мк, что соответствует среднему их значению на крупном заполнителе асфальтобетонной смеси.

В изучаемых битумах происходит увеличение асфальтенов и смол с уменьшением масел (ароматических и насыщенных углеводородов). Авторы обращают внимание на тот факт, что скорость образования смол значительно больше скорости их превращения в асфальтены. Данное наблюдение отличается от указанных ранее [2] наблюдений, характеризующих интенсивность изменения группового состава битумов [1].

Доказательством механизма превращения $\text{М} \xrightarrow{\text{Т, О, УФ}} \text{С} \xrightarrow{\text{Т, О, УФ}} \text{А}$ (исследования выполнены в камере искусственной погоды ИП-1 методом ИК-спектроскопии) является снижение оптической плотности D_n (720 см$^{-1}$) и рост D_n (1600 см$^{-1}$) и D_n (1700 см$^{-1}$), что характеризует уменьшение концентрации парафино-нафтеновых углеводородов и увеличение концентрации ароматических углеводородов и карбонильных групп в смолах и асфальтенах [6].

Для подавления окислительных процессов в битумах используются добавки – ингибиторы, замедляющие данный процесс. Существуют следующие механизмы действия ингибиторов окисления углеводородов [3]:

1. Радикалы R и RO_2, возникающие в данном процессе в результате реакций $R^{\cdot}+O_2 = RO_2^{\cdot}$; $RO_2^{\cdot} + RH = RO_2H + R^{\cdot}$ могут легче реагировать с молекулой ингибиторов AH, чем с молекулой исходного вещества RH, благодаря тому, что связь A – H слабее, чем связь R – H. При реакции $RO_2^{\cdot} + AH = ROOH + A^{\cdot}$ или реакции $R^{\cdot} + AH = RH + A^{\cdot}$ образуется малоактивный радикал $A^{\cdot}$, который

не в состоянии реагировать с RH. Этот радикал с кислородом образует перекисный радикал ингибитора $AO_2^{\cdot}$ также малоактивный. При этом реакционная способность окисления исходного вещества RH обрывается.

2. Многие ингибиторы легко реагируют с гидроперекисями и таким образом предотвращают их распад с образованием свободных радикалов.

А. С. Колбановской [3] выполнены исследования по влиянию добавок ингибиторов на кинетику изменения структуры битума и установлено, что введение в состав битумов, как и в другие углеводородные системы небольшого количества добавок-ингибиторов способствует подавлению окислительных процессов, вызывающих старение битума. При этом добавки-ингибиторы оказывают различное влияние на устойчивость битумов к термоокислительному воздействию, что связано с природой сырья и технологией получения битума. Следует отметить, что использование ингибиторов не получило широкого практического применения и сам автор [3] указывает на целесообразность другого пути замедления старения битумов, например, с помощью добавок поверхностно-активных стабилизаторов.

Основными внутренними факторами, способствующими необратимым изменениям свойств асфальтобетона, являются его структура и текстура, вид и консистенция органического вяжущего, химико-минералогический состав и тип гранулометрии минерального материала.

Текстурные изменения связаны с перераспределением частиц минерального материала и вяжущего и частичным измельчением первого под действием проходящего транспорта. Перераспределение вяжущего приводит к уменьшению толщины его пленки на поверхности каменного материала, что влечет за собой отощение покрытия и увеличение его жесткости [7].

Важную роль в текстурных изменениях асфальтобетонного покрытия при старении играет его пористость. Установлено, что битум стареет тем быстрее, чем выше пористость покрытия, температура окружающей среды и более тонкий слой асфальтобетона. Повышение пористости свыше 3 % резко снижает стабильность битума [3].

Структурные изменения асфальтобетона при старении напрямую связаны с изменением структуры органического вяжущего. Интенсивность старения битума связана с его химическим составом и коллоидной структурой. Реакционная способность компонентов битума существенно изменяется при объединении его с минеральными материалами [7].

Старение битумов в асфальтобетоне идет по тому же механизму, как и в свободном битуме, но обусловленное присутствием минеральных материалов. Адсорбционные слои по сравнению со свободным битумом имеют одно важное преимущество: молекулы битума в адсорбционных слоях имеют гораздо меньшую подвижность, чем в свободном битуме, что, безусловно, снижает их реакционную способность и повышает энергию активации процессов испарения и термоокислительных реакций [2]. Установлено, что чем выше реакционная способность битумов, тем больше образуется хемосорбционных связей с поверхностью минеральных материалов, за счет чего снижается склонность битума к старению [3].

Проанализировав работы отечественных (М. И. Волков, Б. И. Ладыгин, А. С. Колбановская, Л. Б. Гезенцвей и др.) и зарубежных (М. Дюрье, Н. Эверс и др.) исследователей по старению асфальтобетона, Л. И. Базжин сделал вывод, что решающее значение в структурообразовании и склонности асфальтобетона к старению имеют активность и структура минеральных материалов, а также их концентрация [8].

Установлено, что активные минеральные порошки плотной структуры замедляют процессы старения и их целесообразно использовать для производства асфальтобетонных смесей. Причиной этому является образование развитых и плотных слоев структурированного битума в результате повышения концентрации высокомолекулярных смол и асфальтенов, в которые доступ кислорода и молекул воды более затруднен, чем в свободный битум. Важным фактором является то, что в маслах практически отсутствуют свободные радикалы, активные функциональные группы, перекиси и т. д., что обусловливает большую стойкость масел к окислению, чем смол и асфальтенов. Следовательно, как наиболее стойкие к химическим превращениям, масла в периферийных зонах должны защищать более высокомолекулярные составляющие битума от окисления.

Высокая адсорбционная способность известнякового минерального порошка объясняется химическим взаимодействием содержащегося в нем карбоната кальция ($CaCO_3$). Между известняком и битумом, который содержит асфальтогеновые и карбоновые кислоты, происходит реакция с образованием кальциевых мыл (в присутствии влаги) [9]:

$$CaCO_3 + 2RCOOH = Ca(RCOO)_2 + H_2O + CO_2. \quad (1)$$

Так как эти соединения нерастворимы в воде, битумные пленки, образованные на поверхности частиц известнякового минерального порошка, стойки к воздействию воды, света и температуры [9].

В соответствии с представлениями профессора Ф. Г. Унгера, имеющиеся на поверхности минеральных материалов свободные радикалы могут являться центрами, на которых осаждаются асфальтены с последующим объединением и увеличением их количества. Исходя из этого, критерием интенсивности процесса старения битума на поверхности минерального материала может быть концентрация в нем парамагнитных центров, свидетельствующих о предполагаемом увеличении концентрации асфальтенов [10].

В. В. Ядыкиной [11] подтверждены ранее выполненные исследования о решающем влиянии на интенсивность взаимодействия с битумом природы поверхности минерального материала, а именно, количества активных поверхностных центров. На основании этого автор предлагает новый критерий оценки минеральных материалов для производства асфальтобетонной смеси по количеству активных адсорбционных центров на его поверхности.

Так как интенсивность старения асфальтобетона во многом зависит от скорости диффузии кислорода в пленку вяжущего, то большое значение имеет плотность асфальтобетонного покрытия. В работе [7] показано, что ни остаточная пористость, ни битумный показатель, ни воздухопроницаемость, взятые в отдельности, не могут характеризовать склонности асфальтобетона к старению. Г. С. Бахрах, используя данные американских ученых, предложил критерий устойчивости материала против действия термоокислительных факторов – коэффициент воздуходоступности (2) [7]:

$$K_{ВД} = \frac{W}{\delta}, \quad (2)$$

где W – водонасыщение образца, % по объему;
δ – средневычисленная толщина битумной пленки, мкм.

Показано, что в районах с высокими летними температурами и повышенной радиацией $К_{вд}$ не должен превышать двух.

Автор [12], исходя из того, что интенсивность старения асфальтобетона в зависимости от температуры подчиняется закону Аррениуса, разработал метод и установку определения теплоты активации процесса старения. Используя данные среднемесячных температур в том или ином регионе и результаты исследований [13] по определению температуры покрытия на глубине $1 \cdot 10^{-2}$ м, Г. С. Бахрах предложил зависимость определения «годового эквивалента», равного количеству часов прогрева образцов асфальтобетона при температуре, например 90 °С, за которое в асфальтобетоне произойдут изменения, равные годовым изменениям асфальтобетона в покрытии, находящемся в данном климатическом районе (5):

$$N_ч = m \cdot \sum n_{\exp} \cdot \left(\frac{-\Delta H_c}{R \cdot T}\right), \quad (3)$$

где $N_ч$ – длительность прогрева образцов асфальтобетона при температуре 90 °С, ч;
m – коэффициент, учитывающий действие других факторов, влияющих на старение покрытия (автор рекомендует величину коэффициента m принять равной 1);
n – количество суток в году со средней суточной температурой покрытия T для разных месяцев, подсчитываемое на основе данных из «Климатологического справочника»;
ΔH_c – теплота активации процесса старения, Дж/моль;
R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
T – абсолютная температура, К.

Г. С. Бахрахом установлено соответствие между коэффициентом воздуходоступности и энергией активации теплового старения [7]. Это позволяет при проектировании в зависимости от климатического района и требуемого срока службы покрытия задаваться значением $N_ч$.

В качестве теоретической предпосылки прогнозирования долговечности асфальтобетонного покрытия, принятой за основу В. Д. Шестеркиным [14], принято следующее положение. В асфальтовом бетоне при равных условиях физико-механические характеристики зависят от количества битума, которое определяется как разница между отдозированным и потерями битума в любой момент времени τ_i. В состав потерь входят испарившиеся фракции битума, битум, диффундированный в минеральный материал, а также битум, подвергшийся полимеризации. Критическая потеря битума

22 % приводит к необратимым изменениям качества асфальтобетонного покрытия, которое не релаксирует напряжения от низкотемпературных действий и транспортных средств, резко снижается водостойкость асфальтобетона.

На основании этого В. Д. Шестеркиным [14] было составлено уравнение баланса битума, участвующего в склеивании минеральных частиц, для любого промежутка времени τ_i:

$$Б(\tau) = Б - [Б_д(\tau) + Б_и(\tau) + Б_п(\tau)] - Б_{гд}(\tau), \quad (4)$$

где $Б(\tau)$ – определяемое количество битума в момент времени τ_i;
$Б$ – отдозированное количество битума;
$Б_д(\tau)$ – количество битума, диффундированного в минеральный материал за время τ_i;
$Б_и(\tau)$ – испарившиеся легкие фракции битума за время τ_i;
$Б_п(\tau)$ – полимеризованное количество битума за время τ_i;
$Б_{гд}(\tau)$ – количество битума, вытесненное из контактной зоны при активированной гидратации минеральных частиц в условиях дезинтеграции минерального материала под действием транспорта.

Старение битумоминеральных материалов в конструкции можно охарактеризовать значениями коэффициентов их старения $K_{ст} = R^{\tau}_{20} / R^{0}_{20}$ (где R^{τ}_{20}, R^{0}_{20} – предел прочности при сжатии бетона при 20 °С, подвергнутого тепловому старению в течение τ и 0 часов времени соответственно).

Результаты испытаний асфальтовых материалов на старение [15] показывают, что изменение коэффициента старения во времени происходит по закону:

$$K_{ст} = 1 + \frac{C}{t^C}, \quad (5)$$

когда значение коэффициента старения материала во времени растет, и

$$K_{ст} = 1 - B \cdot t^{\pm B}, \quad (6)$$

когда значение коэффициента старения материала во времени уменьшается, где t – время испытания материала; C и B – эмпирические коэффициенты, определяемые по графикам изменения коэффициентов материала во времени.

Составы асфальтобетонных смесей, которые назначаются на основании существующих нормативных документов, во многих случаях не обеспечивают устойчивость покрытий против шелушения, выкрашивания и образования выбоин. В данном случае, определение коэффициента длительной водостойкости, описанного в нормативных документах многих стран, требует длительного времени, которое может привести к производству больших объемов некачественных асфальтобетонных смесей. К тому же он дает ограниченную информацию относительно прогнозирования долговечности асфальтобетонного покрытия [16].

В связи с этим в работах [17, 18] теоретически и экспериментально обоснован и предложен коэффициент стойкости ($K_{а.с}$) в среде в виде соотношения времени разрушения при совместном действии среды и нагрузки (t_c) ко времени разрушения на воздухе ($t_{пв}$) (7):

$$K_{а.с} = \frac{t_c}{t_{пв}}. \quad (7)$$

Коэффициент стойкости определяют на приборе, который сконструирован на кафедре технологий дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета (ХНАДУ) и представляет собой рычажный пресс для определения долговременной прочности на растяжение при изгибе в жидкой агрессивной среде образца-балочки размерами 4×4×16 см.

Показано, что полученные зависимости, построенные в логарифмических координатах (lg времени до разрушения от lg напряжения асфальтобетонов при температуре 20 °С в средах: воздух, дистиллированная вода, 5% раствор NaCl, 2% раствор HCl, 2% раствор H_2SO_4, 0,05% раствор ПАВ) в диапазоне напряжений lg σ = (-0,2...0,5), описываются степенным уравнением (8):

$$t_Д = B \cdot \sigma^{-b}, \quad (8)$$

где $t_Д$ – долговечность, с;
σ – действующее напряжение, МПа;
B и b – константы.

Константа *B* определяет уровень расположения зависимости по координате времени, а константа *b* – угол ее наклона.

В качестве основного критерия следует принимать показатель критической потери битума и полученное на основании этого уравнение битумного баланса, предложенное В. Д. Шестеркиным [13]. Данное уравнение позволяет определить критические потери битума, участвующего в склеивании минеральных частиц, для любого промежутка времени.

Исходя из того, что полиоксиконденсация органических веществ, происходящая под действием кислорода воздуха, является основным процессом, изменяющим состав и структуру битумов при старении, не менее важным критерием следует считать коэффициент воздуходоступности, предложенный Г. С. Бахрахом [7]. Данный коэффициент, являясь критерием устойчивости материала против действия термоокислительных факторов, позволяет наиболее точно описать интенсивность процесса старения.

ВЫВОДЫ

Старение битума является определяющим фактором долговечности асфальтобетона. Необратимые изменения состава и структуры битума обусловлены окислением групп веществ под действием температуры и кислорода воздуха, полимеризации и испарения углеводородов с молекулярной массой менее 400.

Групповой состав битума претерпевает изменения в направлении м ►с ►а. Формируется коагуляционная структура, структурообразующими элементами которой являются асфальтены, что приводит с течением времени к увеличению жесткости и разрушению пространственной структурной сетки.

Для получения долговечных асфальтобетонов необходимо при выборе минеральных составляющих учитывать активность поверхности и пористость минерального порошка, песка, щебня. Активные минеральные порошки плотной структуры замедляют процессы старения и их целесообразно применять для производства асфальтобетонных смесей. Пористые минеральные материалы ускоряют старение асфальтовяжущего за счет выраженных процессов фильтрации вглубь зерна легких компонентов битума, прежде всего масел.

Следует отметить, что критерии, характеризующие необратимые изменения состава и структуры асфальтобетона при старении, являются лишь косвенными показателями и не в полной мере позволяют прогнозировать поведение материала в эксплуатационных условиях.

Основным критерием прогнозирования поведения асфальтобетона следует считать уравнение битумного баланса В. Д. Шестеркина, почленное решение которого позволяет наиболее точно описать изменения в составе и структуре асфальтобетона при старении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипник, А. Д. Оценка старения битума в тонких пленках с применением анализатора тонкой хроматографии «IATROSCAN MK-5» [Текст] / А. Д. Скрипник, Г. Б. Старков, Д. А. Колесник // Вестник ХНАДУ. – 2008. – Вып. 40. – С. 33–35.
2. Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] : Учеб. пособ. для вузов по специальности «Автомобильные дороги и аэродромы» / С. К. Илиополов, И. В. Мардиросова, Е. В. Углова, О. К. Безродный. – Ростов-на-Дону : РГСУ, 2003. – 428 с.
3. Колбановская, А. С. Дорожные битумы 1 [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
4. Братчун, В. И. Дорожный дегтеполимербетон [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев, А. Н. Бачурин. – К. : Вища шк., 1987. – 107 с.
5. Илиополов, С. К. Старение битума в рабочем котле АБЗ [Текст] / С. К. Илиополов, Ю. Я. Никулин, С. С. Саенко // Дороги и мосты : Сб. Вып. 21/1 / Росавтодор, ФГУП РосдорНИИ; Ред. кол.: С. В. Федотов (пред.). – М., 2009. – С. 208–220.
6. Старение битума в бинарной системе «битум – минеральный порошок» [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, О. Н. Нарижная [и др.] // Проектування, будівництво і експлуатація нежорстких дорожніх одягів : Матеріали міжнародної науково-технічної конференції, яка присвячена 80-річчю ХНАДУ та дорожньо-будівельного факультету / М-во освіти та науки України, Харківський нац. автомобільно-дорожний ун-т. – Харків : ХНАДУ, 2010. – С. 224–232.
7. Бахрах, Г. С. Старение асфальтобетонных покрытий и пути его замедления [Текст] / Г. С. Бахрах // Труды ГипроДорНИИ. – 1974. – Вып. 9. – С. 84–96.
8. Базжин, Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на ста-

рение асфальтового бетона [Текст] : автореферат диссертации на соискание научной степени кандидата технических наук / Л. И. Базжин. – Харьков, 1974. – 24 с.
9. Физико-химическая механика строительных материалов [Текст] : Учебное пособие / В. И. Братчун, В. А. Золотарев, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов. – Макеевка : ДонНАСА, 2006. – 303 с.
10. Сукорцев, С. В. Причины старения битумо-минеральных смесей [Текст] / С. В. Сукорцев, П. Б. Рапопорт, Н. А. Хухрянская, Е. Гизатова // Наука и техника в дорожной отрасли. Дорожно-строительные материалы. – 2010. – № 3. – С. 31–32.
11. Ядыкина, В. В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья [Текст] : монография / В. В. Ядыкина. – М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 373 с.
12. Бахрах, Г. С. Учет процесса старения при проектировании состава битумо-минеральных смесей [Текст] / Г. С. Бахрах // Автомобильные дороги. – 1973. – № 9. – С. 8–9.
13. Гайворонский, В. Н. Прогнозирование температурного режима асфальтобетона [Текст] / В. Н. Гайворонский // Автомобильные дороги. – 1970. – № 2. – С. 18–19.
14. Шестеркин, В. Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 8. – С. 133–135.
15. Касаткин, Ю. Н. Старение и структурная долговечность битумоминеральных материалов в конструкции [Текст] / Ю. Н. Касаткин // Строительные материалы. – 2001. – № 9(561). – С. 30–33.
16. Гуляк, Д. В. Технологическое и эксплуатационное старение дегтебетонных смесей и дегтебетонов и способы их замедления [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / Гуляк Денис Вячеславович. – Макеевка, 2010. – 139 с.
17. Ефремов, С. В. Влияние агрессивных сред на долговечность асфальтобетонов с различным содержанием вяжущего [Текст] / С. В. Ефремов // Материалы междунар. науч.-практ. интернет-конф. «Современные методы строительства дорог и обеспечение безопасности движения» / БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2007. – С. 120–126.
18. Ефремов, С. В. Влияние степени уплотнения асфальтобетонов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, на их долговечность [Текст] / С. В. Ефремов // Вестник ХНАДУ. – 2008. – Вып. 40. – С. 102–108.

Получено 14.11.2011

О. А. СТУКАЛОВ

ПРО ЗАКОНОМІРНОСТІ І КРИТЕРІЇ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ ПРОЦЕСИ СТАРІННЯ АСФАЛЬТОБЕТОННИХ СУМІШЕЙ ТА АСФАЛЬТОБЕТОНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

В роботі проаналізовані закономірності і критерії, що характеризують процеси старіння асфальтобетонних сумішей та асфальтобетонів. Відображені основні процеси, що призводять до необоротних змін складу і структури органічного в'яжучого та асфальтобетону, і вплив на старіння органічних в'яжучих і композиційних матеріалів на їх основі мінеральних складових асфальтобетонної суміші. Розкриті основні критерії, що дозволяють передбачити зміни фізико-механічних властивостей і експлуатаційних показників якості асфальтобетонних покриттів.
бітум, необоротні зміни, асфальтобетон, критерії старіння, довговічність асфальтобетону

ALEKSANDR STUKALOV

ABOUT THE RULES AND CRITERIA CHARACTERIZING AGING PROCESS OF ASPHALT MIXTURES AND ASPHALT CONCRETE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

This paper has analyzed the rules and criteria characterizing the aging process of asphalt mixtures and asphalt concrete. Main processes leading to irreversible changes of the composition and structure of the organic binder and asphalt concrete, and the effect of mineral components of asphalt mix on aging of organic binders and composite materials on their basis. The basic criteria used to predict changes in physical and mechanical properties and performance indicators of quality of asphalt pavement.
bitumen, irreversible changes, asphalt concrete, the criteria for aging, life time of asphalt concrete

Стукалов Олександр Анатолійович – аспірант, асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів і автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'яжучих.

Стукалов Александр Анатольевич – аспирант, ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

Aleksandr Stukalov – post-graduate student, the assistant; Department of Technologies of Building Materials, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: production of technological and long-life road concretes for building of pavement layers on the basis of retrofitting of organic astringent.

УДК 691.32

Н. В. АСТАХОВА
Криворожский национальный университет

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО ЩЕЛОЧНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НА ВОДОУДЕРЖИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТА

Рассмотрены результаты исследования влияния активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора на водоудерживающую способность цемента, а также на его сроки схватывания. Увеличение содержания активированного наполнителя в системе приводит к увеличению нормальной густоты цементного теста, однако при введении в данную систему железосиликатного щелочного коллоидного раствора величина нормальной густоты цементного теста уменьшается, что свидетельствует об его пластифицирующем действии. При этом наибольшей пластичностью обладает цементное тесто, содержащее 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора от массы цемента. В результате проведенных экспериментов было доказано, что с увеличением содержания активированного наполнителя до 30 % от массы цемента сроки схватывания несколько сокращаются, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя даже несколько замедляются. При введении железосиликатного щелочного коллоидного раствора в цементное тесто сроки схватывания резко сокращаются, при этом уменьшается время между началом и концом схватывания. Это свидетельствует о том, что железосиликатный щелочной коллоидной раствор оказывает большее влияние на структурообразование цементного теста, чем активированный наполнитель.

активированный наполнитель, железосиликатный щелочной коллоидный раствор, цементное тесто, гидравлическая активность, нормальная густота, сроки схватывания, активация

В качестве критерия активирующего воздействия наполнителя на свойства цементного камня, согласно [4], использовалась его гидравлическая активность, которая является одной из важнейших характеристик качества минеральных добавок, а также состав новообразований, получаемых в процессе его активации. Учитывая, что, согласно [5], цеолитоподобные минералы на основе железа образуются при взаимодействии системы «$Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO - Na_2O$» со щелочами, в качестве исходных веществ для получения наполнителей использовались железосодержащие горные породы Криворожского железорудного месторождения и отходы горнообогатительных комбинатов, представляющие собой систему «$FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CO_2$» и отличающиеся содержанием основных оксидов и их соотношением. В качестве активирующего реагента в каждом из способов использовались силикаты натрия, используемые в виде водного раствора – жидкого стекла.

Для ускорения твердения цемента используют его активацию [1–3], получение наполнителя осуществляли как простым помолом исходных веществ, так и их помолом при одновременной активации, которую осуществляли двумя способами: сухим (АС) и мокрым (АМ). При активации наполнителя в качестве активирующего вещества использовали силикаты натрия. При этом было получено три вида смесей с различной концентрацией компонентов.

Изменение свойств наполнителя контролировали по его гидравлической активности, определяющейся количеством связываемой им извести, и водоудерживающей способности пасты, приготовленной путем смешивания наполнителя с водой.

© Н. В. Астахова, 2012

В условиях эксперимента при получении наполнителя с одновременной его активацией силикатами натрия, как сухим, так и мокрым способом (рис. 1), наблюдается увеличение его гидравлической активности (по связыванию извести). При этом наблюдаются близкие значения гидравлической активности между мокрым и сухим способом активации.

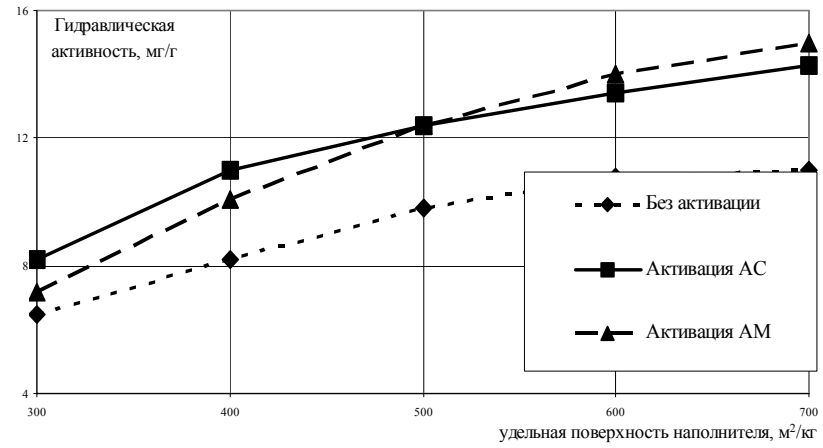


Рисунок 1 – Изменение гидравлической активности наполнителя в зависимости от его удельной поверхности и метода активации.

Установлено, что при увеличении удельной поверхности наполнителя до 500 м^2/кг, эффективность сухого механохимического способа выше по сравнению с мокрым. При достижении более высоких значений удельной поверхности (более 500 м^2/кг) активность наполнителя при мокром способе активации увеличивается и становится чуть больше, чем при сухом способе.

Сравнение гидравлической активности наполнителей, полученных из железосодержащих горных пород и отходов ГОК (табл. 1), показало, что использованные горные породы обладают несколько большей гидравлической активностью по сравнению с отходами ГОК. Это можно объяснить лишь большим содержанием окислов железа в горных породах.

Таблица 1 – Гидравлическая активность наполнителя при АС активации

Вид железосодержащего наполнителя	Гидравлическая активность, мг/г, при удельной поверхности наполнителя, м^2/кг			
	300	400	500	600
Отходы ГОК	7,2	8,0	9,5	10,4
Горные породы	7,8	10,2	12,0	13,5

Следовательно, активация наполнителя, представляющего собой систему «$FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CO_2$», силикатами натрия увеличивает его гидравлическую активность. При этом его гидравлическая активность увеличивается на 50...100 % по сравнению с неактивированным наполнителем того же минералогического состава.

В условиях эксперимента активация сухим способом наполнителя приводит к возрастанию его водоудерживающей способности (рис. 2).

Так для пасты, полученной смешиванием активированного наполнителя с водой, при увеличении его удельной поверхности от 300 до 600 м^2/кг, нормальная густота пасты во всем примененном диапазоне содержания силикатов натрия при активации наполнителя (0,2–0,6 от массы наполнителя) возрастает соответственно до 25–30 %. Однако нормальная густота пасты остается на 5–10 % ниже нормальной густоты пасты на неактивированном наполнителе.

Только при высоких значениях $S_{уд}$ > 600 м^2/кг и расходе силикатов натрия 0,6 от массы наполнителя (рис. 2) наблюдается сближение величины нормальной густоты пасты из активированного наполнителя сравнительно с пастой из неактивированного наполнителя.

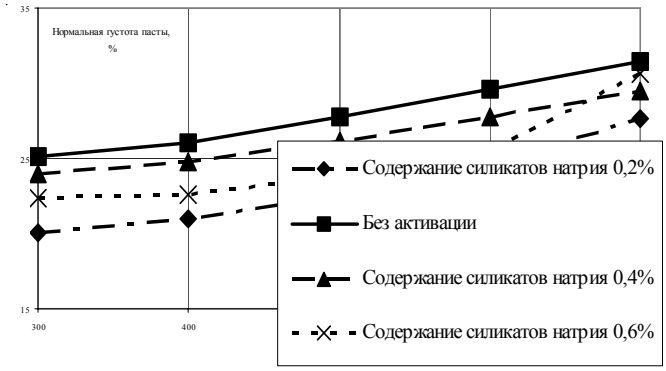


Рисунок 2 – Изменение нормальной густоты паст из наполнителя в зависимости от его удельной поверхности и содержания силикатов натрия при АС активации.

В условиях эксперимента АМ активация (рис. 3) наполнителя не приводит к значительным изменениям их водоудерживающей способности.

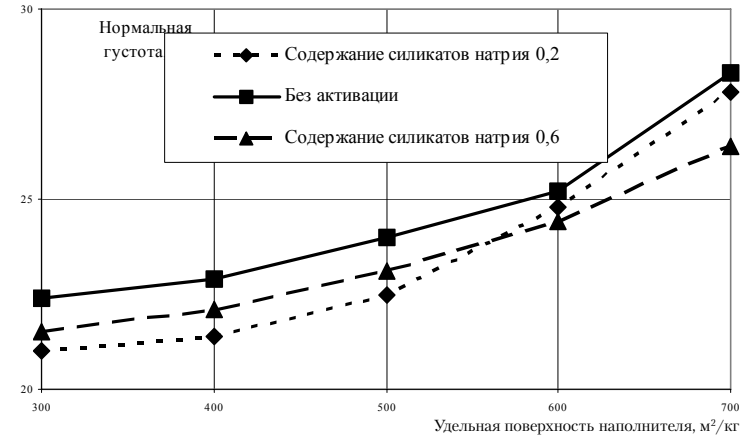


Рисунок 3 – Изменение нормальной густоты паст из наполнителя в зависимости от его удельной поверхности и содержания силикатов натрия при АМ активации.

Рост нормальной густоты пасты незначителен при $S_{уд}$ = 300–500 м²/кг – от 22 до 24 %. При больших значениях удельной поверхности прирост нормальной густоты возрастает, однако остается практически равным или меньшим аналогичного для пасты с эквивалентной фракцией неактивированного наполнителя. Во многом пониженные значения нормальной густоты связаны с превышающим в 2–3 раза расходом силикатов натрия, введенных при активации. Кроме этого, очевидно, при мокром помоле не удается достичь одинаковой степени шероховатости и разрушения частиц, здесь преобладает обдирка поверхности при большем скольжении частиц и мелющих тел.

Рост водоудерживающей способности активированного наполнителя, особенно сухим способом, позволяет сделать еще один важный вывод. В опытах не наблюдается рост пластифицирующей способности наполнителя даже при повышенных расходах силикатов натрия, особенно при достижении высокой удельной поверхности.

Очевидно, при диспергации наполнителя без силикатов натрия большая часть энергии расходуется на разрушение зерен наполнителя или разрушение флокул, постоянно образующихся из-за наличия на поверхности частиц скомпенсированного электрического заряда, приводящего к их слипанию.

Таким образом, активация железосодержащих минеральных комплексов силикатами натрия при помоле повышает их гидравлическую активность.

В следующей группе экспериментов исследовалось изменение нормальной густоты цементного теста, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор и активированный наполнитель.

В условиях эксперимента увеличение содержания активированного наполнителя в системе приводит к увеличению нормальной густоты цементного теста, однако при введении в данную систему железосиликатного щелочного коллоидного раствора величина нормальной густоты цементного теста уменьшается, что свидетельствует о его пластифицирующем действии (рис. 4).

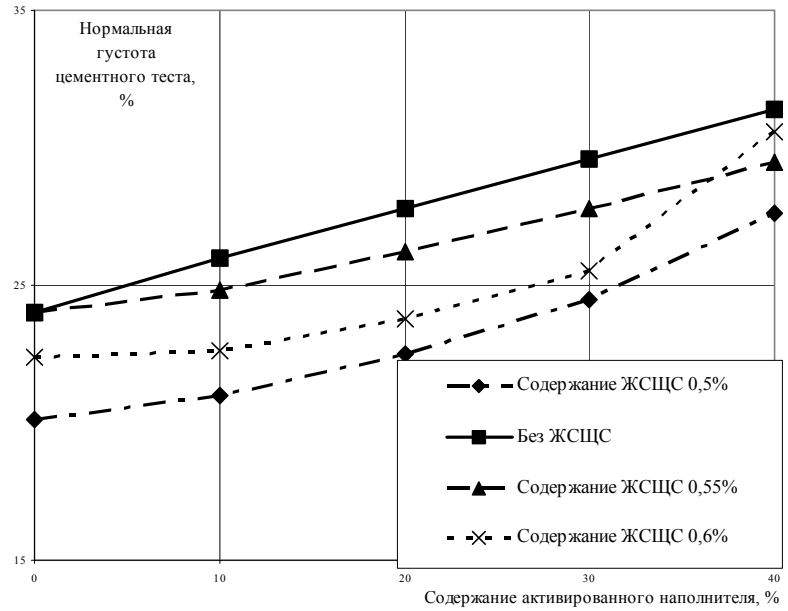


Рисунок 4 – Нормальная густота цементного теста.

При этом наибольшей пластичностью обладает цементное тесто, содержащее 0,5 % железосиликатного щелочного коллоидного раствора от массы цемента.

В следующей группе экспериментов исследовали сроки схватывания цементного теста в зависимости от содержания в нем железосиликатного щелочного коллоидного раствора и активированного наполнителя.

В условиях эксперимента введение в состав цемента активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора приводит к сокращению сроков схватывания как начала (рис. 5), так и конца (рис. 6).

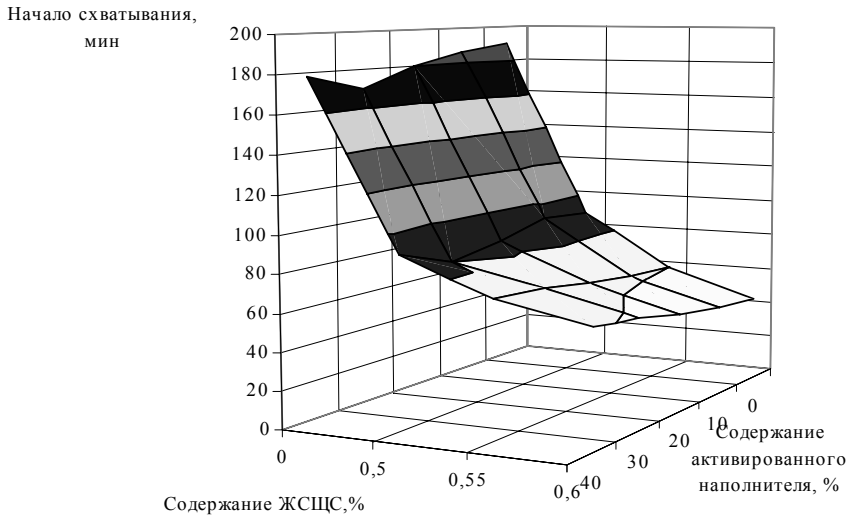


Рисунок 5 – Влияние активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора (ЖСЩС) на сроки начала схватывания цементного теста.

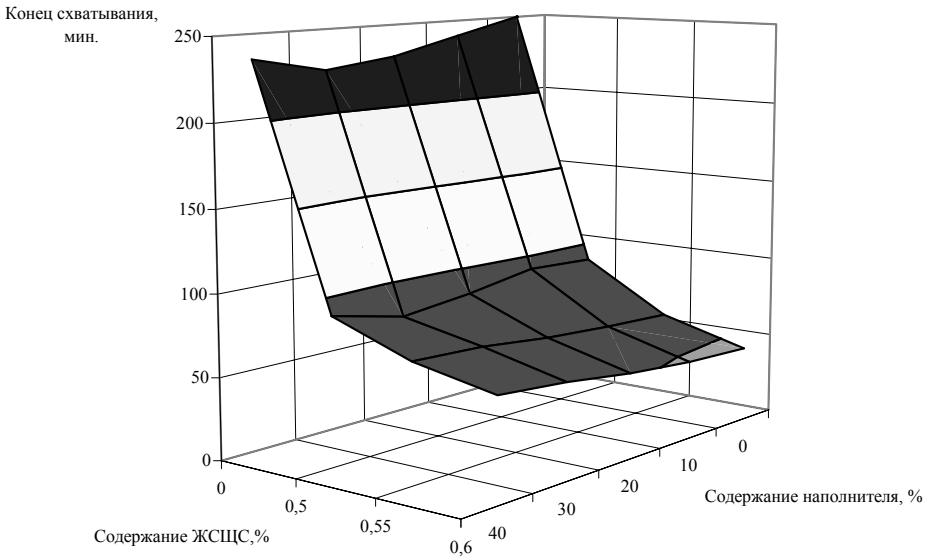


Рисунок 6 – Влияние активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора (ЖСЩС) на сроки окончания схватывания цементного теста.

В то же время введение только активированного наполнителя неоднозначно влияет на сроки схватывания цементного теста. Так, с увеличением содержания активированного наполнителя до 30 % от массы цемента сроки схватывания несколько сокращаются, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя даже несколько замедляются (рис. 7).

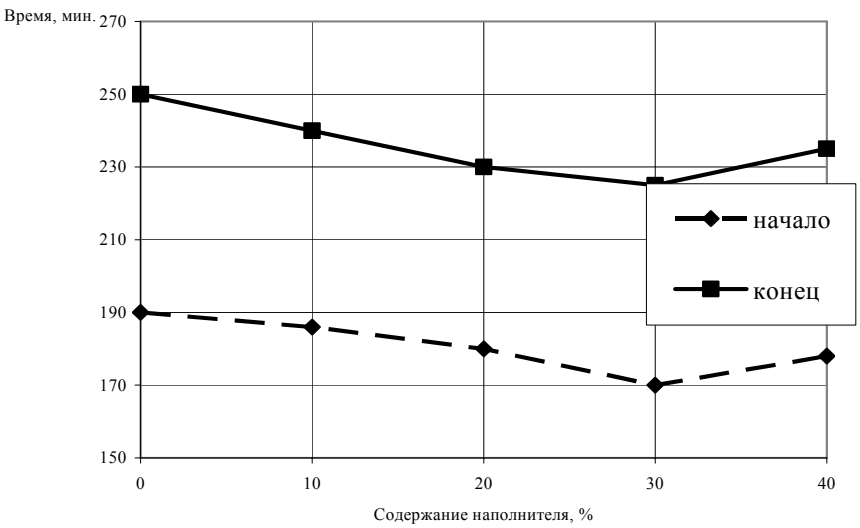


Рисунок 7 – Сроки схватывания цементного теста, содержащего активированный наполнитель.

В условиях эксперимента железосиликатный щелочной коллоидный раствор в большей степени, чем активированный наполнитель, оказывает влияние на сроки схватывания цементного теста (рис. 8). При введении данного раствора в цементное тесто сроки схватывания резко сокращаются, при этом уменьшается время между началом и концом схватывания.

Это свидетельствует о том, что железосиликатный щелочной коллоидной раствор оказывает большее влияние на структурообразование цементного теста, чем активированный наполнитель. Очевидно, это можно объяснить наличием щелочного компонента в растворе.

Таким образом, установлено, что введение в портландцемент активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора приводит к повышению скорости формирования прочности цементного камня. При этом наибольшая скорость ее формирования обеспечивается при добавлении к цементу железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5 % от массы цемента и замене 20...30 % портландцемента активированным наполнителем.

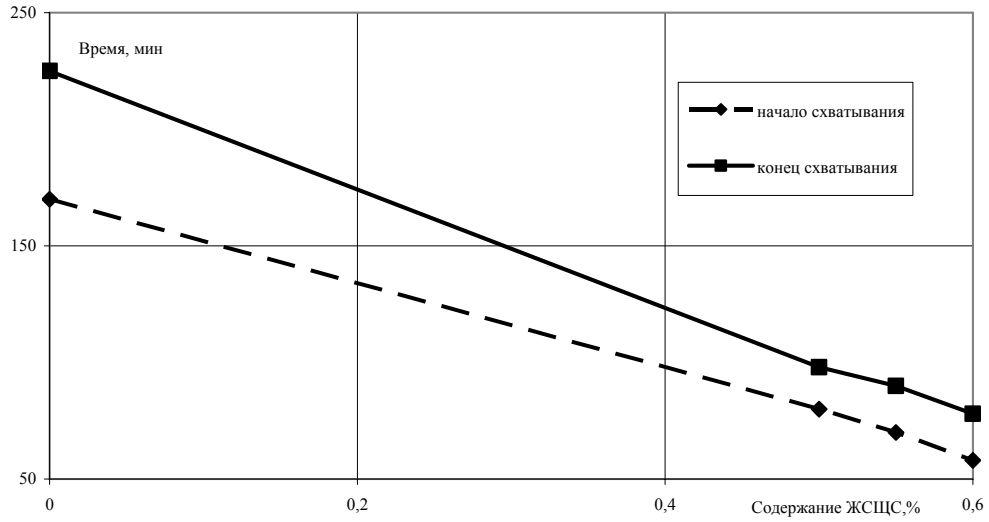


Рисунок 8 – Сроки схватывания цементного теста, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов, Ю. М. Технология бетона [Текст] : Учеб. пособие для вузов / Ю. М. Баженов. – М. : Высш. школа, 1978. – 455 с., ил.
2. Ахвердов, И. Н. Основы физики бетона [Текст] / И. Н. Ахвердов. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с.
3. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] : Учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев ; Под ред. В. В. Тимашева. – М. : Высш. шк., 1980. – 472 с., ил.
4. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] : Учебник для студ. вузов / А. В. Волженский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1986. – 464 с.
5. Шишкин, А. А. Бетоны на основе шламов обогащения железных руд и щелочного компонента [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / А. А. Шишкин. – Кривой Рог, 1989. – 177 с.

Получено 06.12.2011

Н. В. АСТАХОВА

ВПЛИВ АКТИВОВАНОГО НАПОВНЮВАЧА ТА ЗАЛІЗОСИЛІКАТНОГО ЛУЖНОГО КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ НА ВОДОУТРИМУВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ І СТРОКИ ТУЖАВІННЯ ЦЕМЕНТУ

Криворізький національний університет

Розглянуто результати дослідження впливу активованого наповнювача і залізосилікатного лужного колоїдного розчину на водоутримувальну здатність цементу, а також на його строки тужавіння. Збільшення вмісту активованого наповнювача в системі приводить до збільшення нормальної густоти цементного тіста, однак при введенні в дану систему залізосилікатного лужного колоїдного розчину величина нормальної густоти цементного тіста зменшується, що свідчить про його пластифікувальну дію. При цьому найбільшу пластичність має цементне тісто, що містить 0,5 % залізосилікатного лужного колоїдного розчину від маси цементу. В результаті проведених експериментів було доведено, що зі збільшенням вмісту активованого наповнювача до 30 % від маси цементу строки тужавіння дещо скорочуються, а при подальшому збільшенні вмісту наповнювача навіть дещо сповільнюються. При введенні залізосилікатного лужного колоїдного розчину в цементне тісто терміни тужавіння різко скорочуються, при цьому зменшується час між початком і кінцем тужавіння. Це свідчить про те, що залізосилікатний лужний колоїдний розчин має більший вплив на структуроутворення цементного тіста, ніж активований наповнювач.

активований наповнювач, залізосилікатний лужний колоїдний розчин, цементне тісто, гідравлічна активність, нормальна густота, строки тужавіння, активація

NATALIA ASTAKHOVA

EFFECT OF ACTIVATED FILLER AND FERRIFEROUS ALKALINE COLLOID SOLUTION ON WATER-RETAINING CAPACITY AND SETTING TIME OF CEMENT

Krivoy Rog National University

Research results of the effect of activated filler and ferriferous alkaline colloidal solution on water-retaining capacity of cement, as well as its setting time have been considered. An increase of the content of activated filler in the system leads to the normal density of cement paste, however while adding ferriferous alkaline colloidal solution to this system normal density of the cement paste decreases, that demonstrates its plasticizing effect. So the cement paste containing 0,5 % of colloidal solution of alkali ferriferous from the mass of cement has the highest ductility. The experiments proved that with the increase of activated filler content up to 30 % from the mass of cement, setting time reduces, but with the further increase of filler content even become slower a little. While adding ferriferous alkaline colloidal solution to the cement paste setting time of cement reduces, at this the time between the beginning ana the end of setting decreases. It shows that the ferriferous alkaline colloid solution has a greater impact on structure formation of cement paste, than activated filler.

activated filler, ferriferous alkaline colloidal solution, cement paste, the hydraulic activity of the normal thickness, setting time, the activation

Астахова Наталя Валентинівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних виробів, матеріалів та конструкцій Криворізького національного університету. 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 национального университета. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Natalia Astakhova – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Technology of Building Products, Materials and Structures, Krivorozsk National University. Scientific interests: development of effective technologies of processing of waste raw material to the components of composite materials.

УДК 666.972

А. К. ХАЛЮШЕВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В статье рассматривается влияние высоковольтного электрического поля на изменение активности минеральных добавок, которая определяется по поглощению извести из насыщенного известкового раствора. По максимальным показателям величины поглощения извести после 50 суток выдержки рассчитывали коэффициент гидратационной активности и сравнивали его с расчетным показателем. Результаты расчетов показывают, что, исходя из химического состава, наибольшую теоретическую гидратационную активность имеет порошок шамотно-каолиновый, наименьшую – доменный гранулированный шлак. Установлено, что модифицированные в высоковольтном электрическом поле минеральные добавки характеризуются на 5–8 % более высокой активностью по поглощению гидроксида кальция.

минеральная добавка, коэффициент гидратационной активности, высоковольтное электрическое поле, гидроксид кальция

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ АКТУАЛЬНОСТИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Концепция использования энергосберегающих и экологически чистых технологий при производстве строительных материалов, в том числе вяжущих веществ и бетонов на их основе, приобретает в мире все большее значение [1]. Проблемы взаимосвязи цементной промышленности и эволюции окружающей среды с учетом загрязняющих факторов и экологических резервов определяют необходимость все более широкого охвата аспектов рационального использования материальных и энергетических ресурсов [2].

Важным направлением в решении данных проблем является разработка композиционных цементов, содержащих в своем составе различные минеральные добавки как природного, так и техногенного происхождения. Ежегодный выход минеральных отходов промышленности на различных предприятиях составляет миллионы тонн в год: зола-унос тепловых электростанций – 370, гранулированный доменный шлак – 35, микрокремнезем – 2. На территории Украины общая масса накопленных отходов превысила 25 млрд т, при этом в Донецком регионе сосредоточена четвертая часть всех промышленных отходов Украины – более 4 млрд т [3, 4].

Использование минеральных отходов в тонкодисперсном состоянии в качестве компонентов вяжущих веществ отвечает мировой тенденции развития так называемых «зеленых цементов» («green cements») [5]. Доля композиционных цементов в мировом производстве минеральных вяжущих веществ постоянно увеличивается [6]. Наблюдается устойчивая динамика снижения «клинкерного фактора» – содержания клинкера в цементе. Так, в 2003 году он составлял около 0,85, а в 2010 году снизится до 0,7. В странах Евросоюза соотношение между различными видами цемента, определяемое потребностями рынка, также меняется в пользу цементов с минеральными добавками.

Согласно [7] минеральные добавки, которые входят в вещественный состав цемента как основной или дополнительный компонент (исключая гипс и его производные), разделяют на активные минеральные добавки, обладающие самостоятельной или скрытой гидравлической активностью, и добавки-наполнители (инертные).

Активные минеральные добавки в присутствии воды способны взаимодействовать с оксидом кальция при обычных температурах, образуя при этом соединения, которые обладают вяжущими свойствами по следующей схеме [8]:

© А. К. Халюшев, 2012

$$2SiO_2 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$$
$$Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

Инертные минеральные добавки-наполнители представляют собой тонкодисперсные компоненты, состоящие из кристаллического кремнезема, глинозема, карбонатов, не обладающие даже скрытой гидравлической активностью. Они не оказывают существенного влияния на процессы гидратации портландцемента, однако улучшают его гранулометрический состав и структуру цементного камня [9].

Применение дисперсных минеральных добавок в составе бетона позволяет снизить расход цемента без ухудшения его качества, управлять кинетикой и степенью гидратации минералов цемента; в результате химического взаимодействия добавок с продуктами гидратации получать качественно новые соединения и структуры [10]. При этом добавки в составах композиционных цементов могут оказывать различные эффекты на бетонные смеси и бетоны: повышение водопотребности (П, МК) или ее снижение (ДГШ, ЗУ, И); повышение водоудерживающей способности бетонных смесей (МК, И); снижение тепловыделения при твердении бетона (ДГШ, П, И, ЗУ), деформаций усадки (ДГШ); повышение трещиностойкости бетона (ЗУ), сцепления бетона с арматурой (ДГШ); ускорение гидратации цемента при пропаривании (ДГШ, ЗУ); повышение морозостойкости бетона (МК, И) или ее снижение (П, ДГШ, ЗУ); повышение сульфатостойкости (ДГШ, МК, П, ЗУ) и кислотостойкости (МК) бетона [11].

Эффективность применения минеральных добавок и возможность замены ими части клинкерных цементов определяется их пластифицирующим и уплотняющим действием, а также наличием в них активных компонентов, способных взаимодействовать с $Ca(OH)_2$, образующегося при гидратации цемента [12]. Одно из направлений повышения качества бетона реализуется через оптимизацию гранулометрического состава портландцемента, что обеспечивает снижение его водопотребности. Свойства бетона во многом зависят от содержания тонких фракций в цементе, которые также определяют плотность упаковки частиц [13].

Целью работы: является исследование влияния высоковольтного электрического поля на изменение активности минеральных добавок

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав минеральных добавок приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав минеральных добавок

Материал	Содержание оксидов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O+Na_2O	SO_3	ППП
Доменный граншлак	38,1	6,13	0,68	46,5	2,7	0,7	2,53	2,69
Порошок шамотно-каолиновый	50,67	34,2	1,13	5,11	0,69	0,46	< 0,1	6,62
Золошлак Углегорской ТЭС	55,7	22,4	15,0	2,1	1,6	3,1	0,01	0,02
МКМГ	81,8	1,7	3,0	1,1	0,2	0,85	3,5	7,4

Активность минеральной добавки, определяемая по поглощению ею извести (α_{CaO}, мг/г) из насыщенного известкового раствора, дает возможность рассчитать коэффициент гидратационной активности добавки по формуле [14]:

$$\Gamma_{\alpha_д} = \ln\sqrt[3]{\alpha_{CaO}}\,. \qquad (1)$$

Коэффициент гидратационной активности минеральной добавки можно рассчитать, зная химический состав:

$$\Gamma_{\alpha_д} = \sqrt{\ln K_\alpha}\,, \qquad (2)$$

где K_α – коэффициент активности, для АМД осадочного, вулканического происхождения и зол:

$$K_\alpha = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{RO + R_2O}. \qquad (3)$$

Для карбонатосодержащих добавок-наполнителей определяется:

$$K_\alpha = \frac{RO + R_2O}{SiO_2 + Al_2O_3}. \quad (4)$$

Для шлаков:

$$K_\alpha = \frac{RO + Al_2O_3}{SiO_2 + Fe_{общ}}. \quad (5)$$

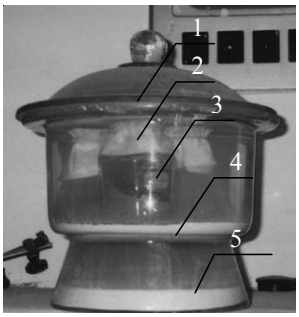


Рисунок 1 – Схема установки для определения активности минеральных добавок: 1 – эксикатор; 2 – бумажный фильтр; 3 – емкость с минеральной добавкой; 4 – насыщенный известковый раствор; 5 – известь.

Пуццолановую активность минеральных добавок определяли по методике, описанной в [15]. Перед проведением эксперимента минеральные добавки высушивали до постоянной массы при температуре 105–110 °С. Затем пробы минеральных добавок помещали в стеклянные емкости, закрытые бумажными фильтрами, и устанавливали в эксикатор над насыщенным раствором извести. Инкремент (прирост массы) определяли в течение 50 суток с интервалом 5–10 суток. Параллельно с контрольными пробами исследовали активированные в высоковольтном электрическом поле коронного разряда минеральные добавки [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что наиболее интенсивный период поглощения извести добавками приходится на первые 25 суток. В более поздние сроки выдержки образцов их привес изменяется незначительно.

По максимальным показателям величины поглощения извести после 50 суток выдержки по формуле 1 рассчитывали коэффициент гидратационной активности и сравнивали с расчетным показателем по формулам 2–5. Результаты расчетов показывают (табл. 2), что, исходя из химического состава, наибольшую теоретическую гидратационную активность имеет порошок шамотно-каолиновый, наименьшую – доменный гранулированный шлак.

В то же время фактическое значение коэффициента гидратационной активности для всех исследуемых добавок оказалось ниже расчетного. Вероятно, это связано с тем, что поглощение извести проходило при температуре окружающего воздуха 22–28 °С, в отличие от рекомендуемой в [15] температуры 40±2 °С.

По величине фактического значения коэффициента гидратационной активности исследуемые добавки располагаются в следующий ряд: порошок шамотно-каолиновый > > золошлаковая смесь Углегорской ТЭС > доменный гранулированный шлак ММК.

Установлено, что модифицированные в высоковольтном электрическом поле минеральные добавки характеризуются на 5–8 % более высокой активностью по поглощению гидроксида кальция.

ВЫВОДЫ

Установлено, что, несмотря на наличие большого количества кристаллических соединений в составе порошка шамотно-каолинового, его пуццолановая активность по поглощению гидроксида кальция из насыщенного раствора является достаточно высокой – α_{CaO} = 30,1 мг/г в течение 50 суток (коэффициент гидратационной активности $\Gamma_\alpha = \ln\sqrt[3]{\alpha_{CaO}} = 1{,}13$). Такое же значение коэффициента гидратационной активности установлено для молотого шлака ТЭС. В то же время молотый шлак, имеет значительно меньшую водопотребность в сравнении с порошком шамотно-каолиновым.

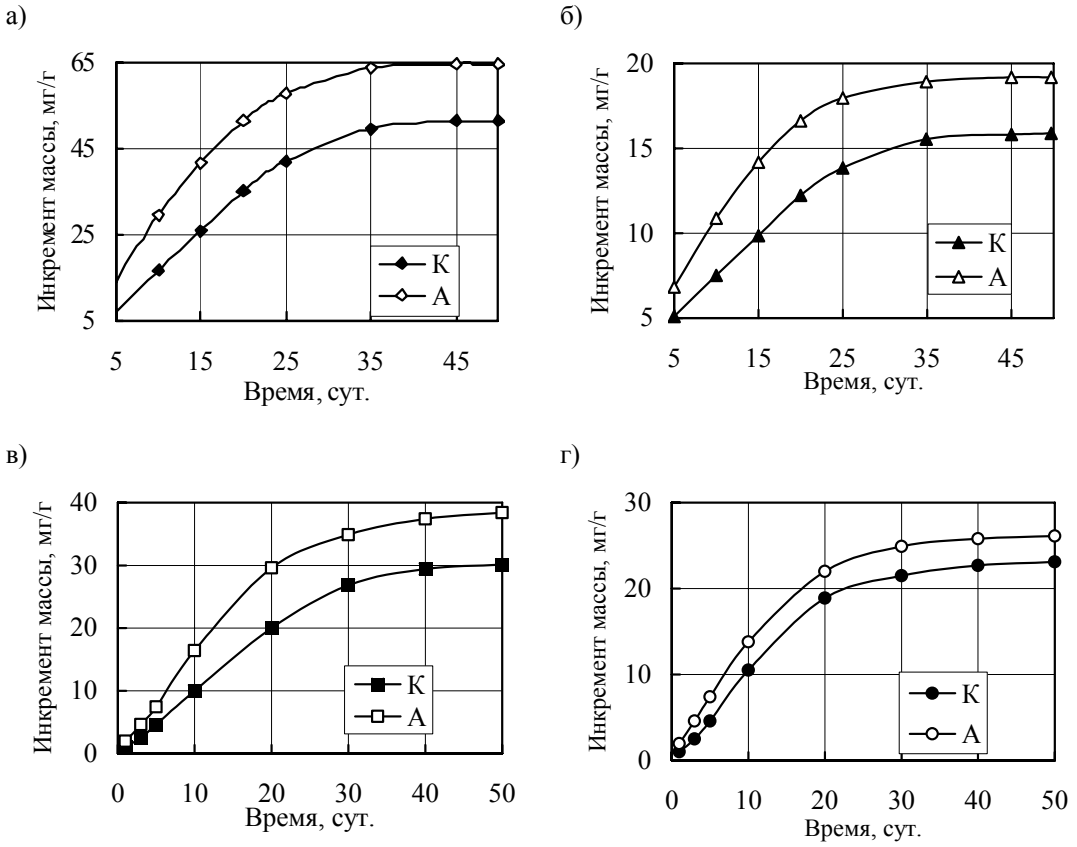


Рисунок 2 – Кинетика поглощения минеральными добавками $Ca(OH)_2$ из насыщенного раствора: а) молотый микрокремнезем агломерированный (МКМГ); б) доменный гранулированный шлак; в) порошок шамотно-каолиновый; г) молотая золошлаковая смесь Углегорской ТЭС; (**К** – контрольная проба; **А** – активированная проба).

Таблица 2 – Расчетные и фактические значения коэффициента гидратационной активности минеральных добавок

№ п/п	Наименование материала	Значение коэффициента гидратационной активности		
		расчетное	фактическое	
			контр.	активир.
1	Порошок шамотно-каолиновый	1,52	1,13	1,22
2	Доменный гранулированный шлак	0,59	0,92	0,98
3	Молотый микрокремнезем мокрой газоочистки (МКМГ)	–	1,31	1,39
4	Золошлаковая смесь	1,57	1,05	1,12

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сердюк, В. Р. Енергозбереження в будівництві [Текст] / В. Р. Сердюк, С. Ю. Франишина // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 4. – С. 17–21.
2. Соболь, Х. С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.11 / Соболь Христина Степанівна. – Л. : Національний ун-т «Львівська політехніка», 2006. – 285 с.
3. Куцан, Ю. Г. Перспективы использования отходов топливно-энергетического комплекса в строительной индустрии Украины [Текст] / Ю. Г. Куцан // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 3. – С. 5.
4. Маторин, Є. М. Загальний стан справ у сфері поводження з відходами України [Текст] / Є. М. Маторин // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 5–6. – С. 14.
5. Shah, S. P. Development of «Green» cement for sustainable concrete using cement kiln dust and fly ash [Текст] / S. P. Shah // Intern. Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, 20–21 May 2004 : Proc. / Edited by Kejin Wang. – Beijing (Chine) : Iowa State University, 2004. – P. 15–24.

6. Schnatz, R. Совместный помол композиционных цементов в различных мельницах [Текст] / R. Schnatz // Cement International. – 2008. – No. 1. – P. 14–22.
7. Будівельні матеріали. Добавки активні мінеральні та добавки-наповнювачі до цементу. Технічні умови [Текст] : ДСТУ Б В.2.7-128:2006. – Уведено вперше (зі скасуванням в Україні ТУ 21-26-11-90, ТУ 21-13-6-89) ; Чинний від 2007-01-01. – К. : Мінбуд України, 2006. – 13 с. – (Національний стандарт України).
8. Баженов, Ю. М. Современная технология бетона [Текст] / Ю. М. Баженов // Технологии бетонов. – 2005. – № 6. – С. 6–8.
9. Малинина, Л. А. Проблемы производства и применения тонкомолотых многокомпонентных цементов [Текст] / Л. А. Малинина // Бетон и железобетон. – 1990. – № 2. – С. 3–5.
10. Дорофеев, В. С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций [Текст] / В. С. Дорофеев, В. Н. Выровой. – Одесса : Город мастеров, 1998. – 168 с.
11. Opoczky, L. Multicomponent composite cements [Текст] / L. Opoczky, F. D. Tamas // Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing / S. N. Ghosh [editor]. – Second ed. – New Delhi : Tech Books Intern., 2002. – P. 559–591.
12. Афанасьев, Н. Ф. Добавки в бетоны и растворы [Текст] / Н. Ф. Афанасьев, М. К. Целуйко. – К. : Будивельник, 1989. – 128 с.
13. Chatterjee, A. K. Special cements [Текст] / A. K. Chatterjee // Structure and Performance of Cements / J. Bensted and P. Barnes [editors]. – Second ed. – London, New York : Spon Press, 2002. – P. 186–237.
14. Схвитаридзе, Р. Е. Химия цемента и методы ускоренного прогнозирования прочности на сжатие (активности) цементов с минеральными добавками и бетонов [Текст] / Р. Е. Схвитаридзе // Бетон и железобетон. – 2005. – № 3. – С. 6–11.
15. Li, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO2 [Текст] / Gengying Li // Cem. Concr. Res. – 2004. – Vol. 34, No. 6. – P. 1043–1049.
16. Халюшев, А. К. Оценка эффективности комбинирования минеральных добавок в мелкозернистом бетоне [Текст] / А. К. Халюшев // Вісник Донбаської нац. академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2008. – Вип. 2008-1(69) : Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва. – С. 93–98.

Получено 17.11.2011

О. К. ХАЛЮШЕВ

МОДИФІКУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК У ВИСОКОВОЛЬТНОМУ ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У статті розглядається вплив високовольтного електричного поля на зміну активності мінеральних добавок, які визначаються за поглинанням вапна з насиченого вапнякового розчину. За максимальними показниками величини поглинання вапна після 50 діб витримування розраховували коефіцієнт гідратаційної активності і порівнювали його з розрахунковим показником. Результати розрахунків показують, що, виходячи з хімічного складу, найбільш теоретичну гідратаційну активність має порошок шамотно-каоліновий, найменшу – доменний гранульований шлак. Встановлено, що модифіковані у високовольтному електричному полі мінеральні добавки характеризуються на 5–8 % більш високою активністю по поглинанню гідроксиду кальцію.

мінеральна добавка, коефіцієнт гідратаційної активності, високовольтне електричне поле, гідроксид кальцію

ALEXSANDR KHALJUSHEV

MODIFICATION OF MINERAL ADDINIVES OF HIGH-VOLTAGE ELECTRIC FIELD

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of high-voltage electric field on change of activity of mineral additives, which is deretmined by absorption of lime from the consistent limy solution, is considered in the article. On the maximum values of size of absorption of lime after 50 days holding the factor of hydrations activity are counted and compared to the computation indicator. Results of computations show, that, due to a chemical compound, the greatest theoretical hydrations activity has a powder of metakaoline, the least – the slag. It has been established, that the mineral additives modified in high-voltage electric field are characterised on 5–8 % of higher activity to absorption of the calcium hydroxide.

the mineral additive, factor of hydrations activity, high-voltage electric field, calcium hydroxide

Халюшев Олександр Каюмович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: бетони на основі композиційних цементів.

Халюшев Александр Каюмович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: бетоны на основе композиционных цементов.

Alexsandr Khaljushev – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: concretes on the basis of composite cements.

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали
Випуск 2012-1(93)

УДК 666.972.16

Н. М. ЗАЙЧЕНКО [a], Г. Х. ПАНИЧАРОВ [b], С. В. ЛАХТАРИНА [a]
[a] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (Украина), [b] Варненски свободен университет «Черноризец Храбър» (Болгария)

КОНСТРУКЦИОННЫЙ ЛЕГКИЙ БЕТОН С ПОВЫШЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ КОНСТРУКТИВНОГО КАЧЕСТВА ДЛЯ МОНОЛИТНОГО ДОМОСТРОЕНИЯ

Разработан состав конструкционного легкого бетона с повышенным коэффициентом конструктивного качества (ККК=25), который характеризуется прочностью при сжатии 38 МПа в возрасте 56 суток нормального твердения и средней плотностью в высушенном состоянии 1 520 кг/м^3. Исследовано влияние предварительного водонасыщения пористого заполнителя (керамзитового гравия) на прочностные характеристики конструкционного легкого бетона, а также сохраняемость подвижности бетонных смесей в течение определенного времени. Бетонная смесь с предварительно насыщенным в воде керамзитовым гравием в процессе выдержки после приготовления имеет ярко выраженную тенденцию к повышению подвижности. Максимальное значение осадки конуса – 20 см, достигается после 60 минут выдержки смеси. Однако при этом происходит снижение прочности бетона как в ранние, так и более поздние сроки твердения в сравнении с составом, в котором использован заполнитель в состоянии естественной влажности. Это обусловлено, вероятней всего, резкой потерей прочности заполнителем в результате размягчения при длительном контакте с водой, что подтверждается характером разрушения образцов.

конструкционный легкий бетон, коэффициент конструктивного качества, пористый заполнитель, подвижность смеси, суперпластификатор

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Снижение материалоемкости и уменьшение массы строительных конструкций без потери их несущей способности и других эксплуатационных свойств является одним из основных факторов повышения эффективности строительства. Это особенно актуально для высотного строительства, где одна из основных проблем связана с высокими сжимающими нагрузками, которые передаются от верхних этажей зданий и сооружений нижним, а также высоким давлением на грунты. Большие нагрузки на вертикальные несущие конструкции приводят к увеличению сечений элементов, что отрицательно сказывается на объемно-планировочных решениях зданий. Одновременно возникает необходимость в повышении процента армирования конструкций, что приводит к удорожанию стоимости объекта [1].

Практическим способом решения этой задачи является разработка и применение легких бетонов с повышенными показателями коэффициента конструктивного качества (ККК). В последние десятилетия отмечена тенденция увеличения доли конструкционного легкого бетона прочностью 60–70 МПа в вертикальных несущих элементах высотных зданий, предварительно напряженных сборных плит покрытий и перекрытий, конструкциях мостов и сооружений оффшорной зоны (Норвегия, Голландия, США, Германия, Великобритания, Япония и др.) [1–4]. По оценкам специалистов, применение легкого бетона в 1,5–2,5 раза снижает материальные затраты по сравнению с обычным тяжелым бетоном аналогичного класса прочности. При этом некоторые архитектурные варианты оформления конструктивно реализуемы только при использовании высокопрочного легкого бетона [1].

Согласно [5] к конструкционным легким относятся бетоны, производимые с применением легких пористых заполнителей, характеризующиеся пределом прочности при сжатии больше 17,2 МПа в возрасте 28 суток нормального твердения и средней плотностью не более 1 842 кг/м^3. При этом

© Н. М. Зайченко, Г. Х. Паничаров, С. В. Лахтарина, 2012

высокопрочными легкие бетоны принято считать в случае, когда выполняется условие: $f_{ick} / \rho_{tr} \geq 25$ (где f_{ick} – прочность при сжатии, Н/мм^2; ρ_{tr} – средняя плотность бетона в сухом состоянии, кг/дм^3) [6] – соотношение, которое по сути и определяет коэффициент конструктивного качества.

В то же время следует отметить, что, в отличие от традиционных высокопрочных тяжелых бетонов с прочностью при сжатии 100–110 МПа, при получении высокопрочного легкого бетона прочность пористого заполнителя (например, керамзитового гравия) и прочность его сцепления с цементной матрицей становятся ограничивающими факторами (менее 70 % прочности бетонов на обычных заполнителях). При этом даже незначительные колебания качества пористых заполнителей существенно отражаются на свойствах легких бетонов [7].

Кроме того, при монолитном способе возведения зданий и сооружений требуется применение высокотехнологичных бетонных смесей с показателем осадки конуса не менее 15 см. При укладке таких смесей в вертикальную опалубку с высотой формования до 1 м возникает проблема расслоения в результате всплытия зерен легкого заполнителя. Характерной особенностью легкобетонных смесей является также тот факт, что в процессе их перемешивания, транспортирования и укладки в опалубку происходит интенсивное поглощение воды затворения пористым заполнителем [8, 9]. В результате легкобетонные смеси имеют тенденцию к быстрой потере подвижности, что сдерживает их применение в монолитном домостроении.

Анализ последних исследований и публикаций свидетельствует о том, что современные конструкционные легкие бетоны в основном получают с применением искусственных пористых заполнителей в виде фракционированного керамзитового гравия (Liapor 3, Liapor 8 – Германия; Leca 670, Leca 800 – Италия, Норвегия); зольного гравия (Lytag – Голландия, Великобритания), а также пористых горных пород, например пемзы, вулканического туфа (Pumice – Исландия) [8, 10]. Как правило, марка пористых заполнителей по насыпной плотности составляет D600-800. При этом получают легкие бетоны со средней плотностью ρ_0 = 1 700–1 900 кг/м^3 и пределом прочности при сжатии R = 45–60 МПа, что соответствует значению ККК = 26–31, которое удовлетворяет требованиям, предъявляемым к высокопрочным легким бетонам [6]. В то же время достаточно высокая средняя плотность бетона снижает его эффективность как конструкционно-теплоизоляционного материала. Повышение термического сопротивления ограждающих конструкций требует снижения средней плотности легкого бетона, что может быть реализовано за счет замены обычного плотного песка пористым, применения пористых заполнителей с меньшей маркой по насыпной плотности (D400-500). Однако это приведет к снижению прочности бетона и, как следствие, уменьшению ККК. Другими словами, для повышения коэффициента конструктивного качества бетона необходимо решать противоречивую задачу одновременного повышения прочности при сжатии и снижения средней плотности.

Повышение прочности при сжатии в легких бетонах определенной средней плотности, в принципе, базируется на повышении прочности, плотности и жесткости матрицы строительного раствора [1]. Многочисленными исследованиями установлен положительный эффект применения комплекса активных минеральных добавок (микрокремнезем, зола-унос) взамен части портландцемента, а также золошлаковой смеси взамен части плотного мелкого заполнителя [8, 10–15]. Повышение прочности легкого бетона при добавлении микрокремнезема и золы-уноса обусловлено повышением прочности сцепления между цементной матрицей и пористым заполнителем, а также уплотнением контактной зоны. Это результат как физического, так и химического факторов – микронаполнитель обеспечивает снижение пористости контактной зоны и повышение плотности микроструктуры, а пуццолановая активность добавок способствует формированию прочных связей между цементной матрицей и поверхностью заполнителя в результате образования низкоосновных гидросиликатов кальция, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии [15]. При этом более низкий модуль упругости пористого заполнителя и улучшенная контактная зона вокруг зерен вследствие их пористой поверхности способствует снижению концентрации напряжений между цементным камнем и заполнителем, что впоследствии уменьшает количество трещин в раннем возрасте бетона [14].

Частичная замена портландцемента и мелкого заполнителя минеральными добавками обеспечивает снижение средней плотности бетона, а также повышение связности бетонной смеси и ее стойкость к сегрегации. Для достижения требуемой подвижности бетонной смеси обязательным условием является использование эффективных суперпластификаторов вследствие высокой водопотребности минеральных добавок.

Применение при приготовлении бетонной смеси увлажненных крупных заполнителей предпочтительнее сухих, так как они, как правило, поглощают меньше воды затворения, что снижает

вероятность потери удобоукладываемости смесью в процессе перемешивания, транспортирования и укладки [5]. Предварительное водонасыщение пористых заполнителей положительно отражается также в процессе твердения и набора прочности бетона. Учитывая необходимость достижения высокой прочности легкого бетона, его состав необходимо назначать с низким значением водоцементного отношения, высоким расходом портландцемента и дисперсных минеральных добавок. Перечисленные факторы создают условия для формирования микротонкой капиллярной пористости. В процессе гидратации цемента при отсутствии доступа внешней влаги в тонких капиллярах возникают мениски, обезвоживание которых создает большие внутренние напряжения – развивается аутогенная усадка. Если химическая усадка обусловлена внутренним изменением объема в твердеющей системе, сопровождающимся образованием в структуре гелевых пор (контракция), то аутогенная усадка – это изменение внешнего объема структуры, которое происходит в замкнутых условиях (без потери влаги в окружающую среду, как в случае с влажностной усадкой). В пластичном бетоне она происходит потому, что объем продуктов гидратации цемента меньше, чем объем цемента и воды до гидратации (процесс, называемый химической усадкой). После схватывания цемента в процессе твердения бетона, аутогенная усадка обусловлена «самовысушиванием» бетона, поскольку цемент продолжает потреблять воду для гидратации из пор [16]. Таким образом, медленная влагоотдача предварительно водонасыщенных легких заполнителей в процессе гидратации цемента будет обеспечивать бетону «внутренний уход», снижая при этом деформации, вызванные аутогенной усадкой. Согласно [17] наиболее благоприятное влияние как на деформационные (аутогенная усадка), так и прочностные показатели бетона оказывает частично водонасыщенный (на 50 %) пористый заполнитель, так как при большем водонасыщении увеличивается значение эффективного водоцементного отношения, и снижается прочность бетона.

Целью работы является исследование влияния предварительного водонасыщения пористого заполнителя на прочностные характеристики конструкционного легкого бетона, а также сохраняемость подвижности легкобетонных смесей в течение определенного промежутка времени.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Характеристика исходных материалов. В качестве компонентов конструкционного легкого бетона приняты:

– портландцемент (ПЦ) Балаклеевского комбината СЕМ I-42,5 N (активность 525 кгс/см^2; нормальная густота 26 %);

– гравий керамзитовый (ГК) фракции 10–40 мм (насыпная плотность 380 кг/м^3 – D400; водопоглощение по массе, 24 часа – 39 %; прочность при сдавливании в цилиндре 1,68 МПа – марка по прочности П 75);

– песок кварцевый (ПК) Краснополянского месторождения (модуль крупности 2,0; насыпная плотность 1 458 кг/м^3);

– смесь золошлаковая молотая (ЗШС) Углегорской ТЭС ($S_{уд.}$ = 380 м^2/кг);

– микрокремнезем (МК) агломерированный молотый из шламонакопителей Стахановского завода ферросплавов;

– суперпластификатор (СП) полиакрилатный «Dynamon SR-3» (Mapei).

Состав и свойства свежеприготовленной бетонной смеси приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Состав и свойства свежеприготовленной бетонной смеси

№	Расход материалов, кг/м^3								Свойства бетонной смеси	
	ПЦ	МК	ЗШС	ПК	ГК	СП, л	В, л	В/В	средняя плотность, кг/м^3	начальная подвижность, см
1	576	101	80	221	318	6,7	218*	0,33**	1 521	7,0
2	576	101	80	221	318	6,7	257	0,38	1 580	4,2

Примечания: * – расход воды затворения без учета количества воды, содержащейся в порах заполнителя; ** – водовяжущее отношение (В/(ПЦ+МК)) без учета количества воды, содержащейся в порах заполнителя.

Результаты экспериментов и обсуждение. Бетонная смесь с предварительно насыщенным в воде керамзитовым гравием (состав № 1) в процессе выдержки после приготовления имеет ярко выраженную тенденцию к повышению подвижности (рис. 1). Максимальное значение осадки конуса – 20 см, достигается после 60 минут выдержки смеси, в дальнейшем происходит незначительное снижение, в то

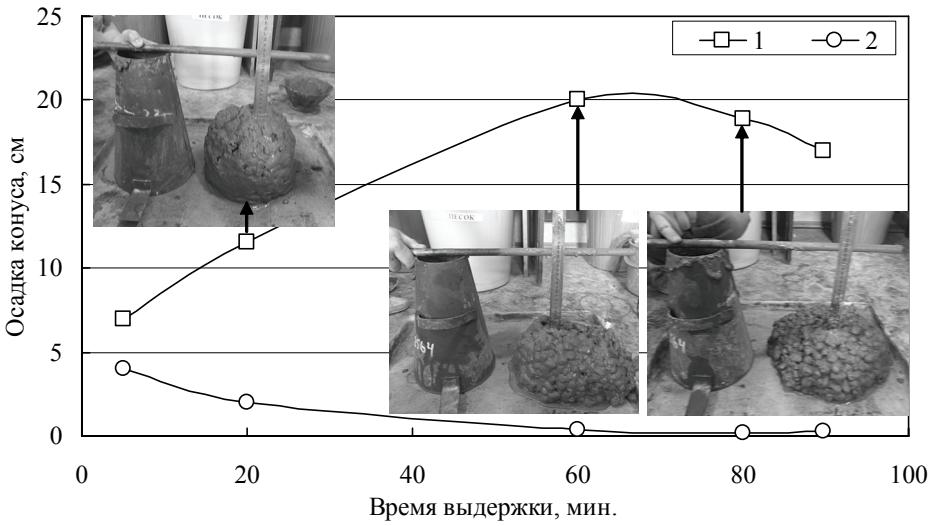


Рисунок 1 – Изменение подвижности бетонных смесей в процессе выдержки после приготовления: 1, 2 – составы бетонных смесей (табл. 1).

же время в пределах 90 минут бетонная смесь сохраняет показатели подвижности, соответствующие марке по удобоукладываемости П4. Нарастание значений подвижности смеси обусловлено двумя факторами. Во-первых, предварительно водонасыщенный (до 100 %) пористый заполнитель не поглощает из смеси воду затворения, а, скорее, отдает воду из наиболее крупных пор и капилляров, повышая при этом водоцементное отношение смеси. С другой стороны, увеличение подвижности связано с особенностями действия применяемого в эксперименте полиакрилатного суперпластификатора. Известно, что обязательным условием пластификации бетонных смесей является адсорбция молекул суперпластификатора на частицах цемента и продуктах его гидратации для создания электростерического барьера отталкивания. С ростом количества новообразований в процессе гидратации портландцемента увеличивается количество адсорбированного полимера на их поверхности, что и обеспечивает повышение подвижности смеси.

Если используется пористый заполнитель в состоянии естественной влажности, при значении водовяжущего отношения 0,38 достигается начальная подвижность бетонной смеси лишь 4 см. При этом в процессе выдержки после приготовления смеси наблюдается резкая потеря подвижности – в пределах 90 минут до 0,4 см. Безусловно, это связано с интенсивным поглощением влаги пористым заполнителем.

Относительно прочностных показателей легкого бетона следует отметить следующее. Значения предела прочности при сжатии бетона состава № 2, особенно в ранние сроки твердения, выше, чем бетона состава № 1 (рис. 2). Несмотря на то, что начальное значение водовяжущего отношения бетона состава № 1 на 13 % меньше, чем состава № 2, фактическое значение водовяжущего значения с учетом влаги, содержащейся в порах заполнителя, значительно выше. Этот фактор должен бы положительно проявиться на показателях прочности бетона, испытанного в более поздние сроки твердения, исходя из наличия влаги для протекания реакций гидратации портландцемента и взаимодействия гидроксида кальция с активным кремнеземом пуццолановых добавок. Однако нарастания прочности бетона с водонасыщенным заполнителем практически не наблюдается. Причиной тому является, вероятней всего, резкая потеря прочности заполнителем в результате размягчения при длительном контакте с водой, что подтверждается характером разрушения образцов.

ВЫВОДЫ

Разработан состав конструкционного легкого бетона с повышенным коэффициентом конструктивного качества (ККК = 25), который характеризуется прочностью при сжатии 38 МПа в возрасте 56 суток нормального твердения и средней плотностью в сухом состоянии 1 520 кг/м^3. Такой бетон может найти эффективное применение в ограждающих конструкциях высотных зданий. В то же время

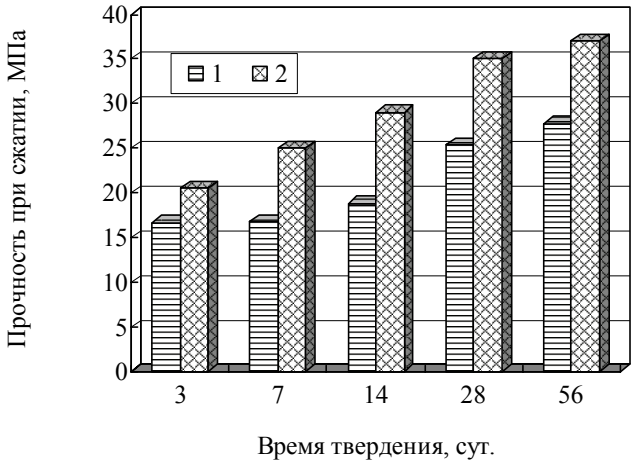


Рисунок 2 – Изменение предела прочности при сжатии легкого бетона в процессе твердения в нормальных условиях: 1, 2 – составы бетонных смесей (табл. 1).

показатели подвижности бетонной смеси для монолитного домостроения являются неудовлетворительными. Для достижения более высокой подвижности смеси и обеспечения ее сохранности в течение времени, необходимого для перемешивания, транспортирования и укладки, требуется предварительное водонасыщение пористого заполнителя. Однако при этом происходит снижение прочности как в ранние, так и более поздние сроки твердения. Необходимо в дальнейшем проведение испытаний бетонных смесей и бетонов с частично насыщенным водой заполнителем, а также применение более прочных и водостойких пористых заполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездов, А. И. Высокопрочные легкие бетоны в строительстве и архитектуре [Текст] / А. И. Звездов, В. Р. Фаликман // Деловая слава России. – 2010. – № 4. – С. 106–109.
2. Баженов, Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны [Текст] : [науч. изд-е] / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М. : Изд-во АСВ, 2006. – 368 с.
3. State-of-the-Art Report on Offshore Concrete Structures for the Arctic [Текст] : ACI 357.1R-91. – (Reapproved 1997). – Reported by ACI Committee 357. – Detroit, Michigan : American Concrete Institute, 1997. – 53 p.
4. Liles, P. High Strength Lightweight Concrete for Use in Precast, Prestressed Concrete Bridge Girders in Georgia [Текст] / P. Liles, R. B. Holland // HPC Bridge Views. – 2010. – Issue 61, May/June. – P. 1–10.
5. Standard Practice for Selecting Proportions for Structural Lightweight Concrete (ACI 211.2-98) [Текст]. – (Reapproved 2004). – Reported by ACI Committee 211. – Detroit, Michigan : American Concrete Institute, 2004. – 20 p.
6. Фаликман, В. Р. Высокопрочный легкий бетон: технология и свойства [Текст] / В. Р. Фаликман, Ю. В. Сорокин, О. М. Горячев // Бетон и железобетон. – 2005. – № 2. – С. 8–11.
7. Kenneth S. Harmon, PE Engineering properties of structural lightweight concrete [Электронный ресурс] / Kenneth S. Harmon, PE. – Режим доступа : www.stalite.com/uploads/EngineeringProperties.pdf.
8. Shannag, M. J. Characteristics of lightweight concrete containing mineral admixtures [Текст] / M. J. Shannag // Construction and Building Materials. – 2011. – Vol. 25. – P. 658–662.
9. Hela, R. New Generation Cement Concretes. Ideas, Design, Technology and Applications 3 [Текст] / R. Hela, L. Bodnárová. – Brno : Brno University of Technology, 2009. – 174 p.
10. Mechanical properties of lightweight aggregate concrete [Текст]. EuroLightCon – Economic Design and Construction with Light Weight Aggregate Concrete: Document BE96-3942/R23, June 2000 / European Union under the Industrial & Material Technologies Programme – Brite EuRam III. – [S. l. : s. n.], 2000. – 50 p.
11. Bai, Y. Properties of light-weight concrete manufactured with fly ash, furnacebottom ash and Lytag [Текст] / Y. Bai, R. Ibrahim, P. A. M. Basheer // Intern. Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology. Beijing, May 20-21, 2004. – Beijing : [s. n.], 2004. – P. 77–88.
12. Holland, R. B. High Strength Lightweight Concrete Properties of the I-85 Ramp over State Route 34 [Текст] / R. B. Holland, F. L. Kahn // HPC Bridge Views. – 2010. – Issue 61, May/June. – P. 1–10.
13. Sadrekarimi, A. Development of a Light Weight Reactive Powder Concrete [Текст] / A. Sadrekarimi // J. of Advanced Concrete Technology. – 2004. – Vol. 2, No 3. – P. 409–417.
14. Hoff, G. C. The use of lightweight fines for the internal curing of concrete [Текст] / G. C. Hoff. – Clinton, Mississippi : [s. n.], 2002. – 44 p.

15. Subasi, S. The effects of using fly ash on high strength lightweight concrete produced with expanded clay aggregate [Текст] / S. Subasi // Scientific Research and Essay. – 2009. – Vol. 4(4), April. – P. 275–288.
16. Aïtcin, P.-C. The Art and Science of High-Performance Concrete [Текст] / P.-C. Aïtcin // Mario Collepardi Symp. on Advances in Concrete Science and Technology, 8 October 1997 : Proc. / Ed. P. K. Mehta. – Rome (Italy) : [s. n.], 1997. – P. 107–126.
17. Lura, P. Autogenous and drying shrinkage of high strength lightweight aggregate concrete at early ages; the effect of specimen size [Текст] / P. Lura, K. van Breugel, I. Maruyama // RILEM Proc. PRO 23 «Early Age Cracking in Cementitious Systems – EAC '01», Proc. Int. RILEM Conference / Eds. Kovler ad A. Bentur, RILEM Publications S.A.R.L. – Haifa (Israel), 2001. – P. 79–88.

Получено 20.12.2011

М. М. ЗАЙЧЕНКО [a], Г. Х. ПАНІЧАРОВ [b], С. В. ЛАХТАРИНА [a]

КОНСТРУКЦІЙНИЙ ЛЕГКИЙ БЕТОН З ПІДВИЩЕНИМ КОЕФІЦІЄНТОМ КОНСТРУКТИВНОЇ ЯКОСТІ ДЛЯ МОНОЛІТНОГО ДОМОБУДІВНИЦТВА

[a] Донбаська національна академія будівництва і архітектури (Україна), [b] Варненски свободен университет «Черноризец Храбър» (Болгарія)

Розроблено склад конструкційного легкого бетону з підвищеним коефіцієнтом конструктивної якості (ККЯ = 25), що характеризується міцністю при стиску 38 МПа у віці 56 діб нормального тверднення і середньою щільністю у висушеному стані 1 520 кг/м^3. Досліджено вплив попереднього водонасичення пористого заповнювача (керамзитового гравію) на міцнісні характеристики конструкційного легкого бетону, а також збереження рухливості бетонних сумішей протягом визначеного терміну. Бетонна суміш з попередньо насиченим у воді керамзитовим гравієм в процесі витримування після приготування має яскраво виражену тенденцію до підвищення рухливості. Максимальне значення осадки конусу – 20 см, досягається після 60 хвилин витримування суміші. Однак при цьому відбувається зниження міцності бетону як у ранні, так і більш тривалі терміни тверднення у порівнянні зі складом, в якому використано заповнювач у стані природної вологості. Це обумовлено, більш за все, різкою втратою міцності заповнювачем в результаті розм'якшення при тривалому контакті з водою, що підтверджується характером руйнування зразків.

конструкційний легкий бетон, коефіцієнт конструктивної якості, пористий заповнювач, рухливість суміші, суперпластифікатор

NICKOLAY ZAICHENKO [a], GENCHO PANICHAROV [b], SERGEY LAKHTARINA [a]

STRUCTURAL LIGHTWEIGHT CONCRETE WITH INCREASED COEFFICIENT OF THE CONSTRUCTIVE QUALITY FOR MONOLITHIC BUILDING CONSTRUCTION

[a] Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture (Ukraine), [b] Varna Free University (Bulgaria)

The composition of the structural lightweight concrete with increased coefficient of constructive quality (CCQ = 25) which is characterized by the compressive strength 38 MPa at the age of 56 days of normal hardening and the average density in the dried state 1 520 kg/m^3 has been elaborated. The effect of prior water saturation of a porous aggregate (expanded clay gravel) on the strength properties of structural lightweight concrete, as well as keeping the mobility of concrete mixes during some time-period have been investigated. Concrete mix with pre-saturated expanded clay gravel exposed after mixing during some time-period has a pronounced tendency to increase the mobility. The maximum slump value – 20 cm, is reached after 60 minutes of exposing concrete mix. However, decreasing concrete strength at the early and later stages of hardening in comparison with the composition in which the aggregate is used in an air dry state is occurred. This is due likely to a sharp loss of strength due to softening aggregate during prolonged contact with water, as evidenced by the nature of the destruction of the samples.

structural lightweight concrete, coefficient of the constructive quality, porous aggregate, mix mobility, superplasticizer

Зайченко Микола Михайлович – доктор технічних наук, професор, проректор з навчальної роботи, професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: високоміцні і надвисокоміцні бетони на основі фізико-хімічно модифікованих дисперсних компонентів бетону.

Панічаров Генчо Христов – кандидат технічних наук, викладач архітектурного факультету кафедри будівництва будівель і споруд Варненського Вільного Університету (Болгарія). Наукові інтереси: енергетична ефективність та енергетичний нагляд.

Лахтарин Сергій Вікторович – аспірант, асистент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: високоміцні легкі бетони.

Зайченко Николай Михайлович – доктор технических наук, профессор, проректор по учебной работе, 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.

Паничаров Генчо Христов – кандидат технических наук, преподаватель архитектурного факультета кафедры строительства зданий и сооружений Варненского Свободного Университета (Болгария). Научные интересы: энергетическая эффективность и энергетический надзор.

Лахтарин Сергей Викторович – аспирант, ассистент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные легкие бетоны.

Nickolay Zaichenko – DSc (Eng.), Professor; vice-rector for educational work, Professor of the Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interest: high-performance and ultra high-strength concretes on the base of physically-chemically modified fillers.

Gencho Panicharov – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Construction of Buildings and Structures (Faculty of Architecture), Varna Free University (Bulgaria). Scientific interest: the energy efficiency and energy monitoring.

Sergey Lakhtarina – post-graduate student; Department of Technologies of Building Materials Technology, Products and Highways, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interest: light weight aggregate high-strength concretes.

УДК 625.07+539.4

В. В. ГОНЧАРЕНКО, Е. А. РОМАСЮК
Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

О КРИТЕРИЯХ ОЦЕНКИ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

В работе выполнен анализ существующих исследований в области усталостной прочности асфальтобетона при динамическом нагружении. Показано, что для определения таких критериев оценки усталостной прочности асфальтобетона, как число циклов до разрушения и коэффициента усталости, нет единой общепринятой методики. Приведены различия в методиках определения их значений. Установлено, что применение данных зависимостей для реальных покрытий не позволяет определить усталостную долговечность с необходимой точностью. Показано, что проблема нахождения оптимальной зависимости для определения усталостной долговечности асфальтобетонных покрытий на данный момент является не решенной.

дорожное покрытие, асфальтобетон, усталость, критерии и коэффициент усталости, число циклов до разрушения

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Асфальтобетонное покрытие в процессе эксплуатации подвергается одновременному воздействию динамических нагрузок от автомобилей и погодно-климатических факторов. Особенностью нагрузки от транспортных средств является то, что напряжения, возникающие в материалах дорожного покрытия, могут и не превышать критических значений, однако при его многократном приложении в асфальтобетоне развиваются усталостные процессы, характеризующиеся постепенным накоплением дефектов структуры материала, что в конечном итоге приводит к образованию усталостных трещин с последующим разрушением дорожного покрытия [1].

Углубленное изучение усталостных явлений в асфальтобетоне началось еще в середине прошлого столетия. В то же время изучение данной проблемы не продвинулось достаточно далеко в отличие от аналогичных исследований для других материалов (бетонов, металлов, полимеров и др.). Происходило совершенствование методов расчета и оценки усталостных явлений в асфальтобетоне как вследствие развития теоретических исследований усталостных процессов, так и с появлением новых материалов, новых конструкций, а также новых расчетных нагрузок. В то же время результаты теоретических и экспериментальных исследований могут отличаться друг от друга, а в некоторых случаях иметь и противоречивый характер. К тому же на сегодняшний день отсутствует единый критерий оценки усталостной прочности асфальтобетона.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установление критериев и методов оценки усталостной долговечности дорожных асфальтобетонов на основе сравнительного анализа существующих научных исследований в области усталостной прочности асфальтобетона.

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСТАНОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ

В первой половине прошлого столетия основным критерием прочности дорожной конструкции являлась несущая способность подстилающего грунта (Калифорнийский и Канадский методы;

© В. В. Гончаренко, Е. А. Ромасюк, 2012

метод предложенный Н. Н. Ивановым) [2]. Это было обусловлено малой толщиной слоев дорожной одежды, и как результат значительными нагрузками на грунт земляного полотна.

Стремительное увеличение интенсивности движения на автомобильных дорогах требовало обязательного упрочнения конструкции дорожной одежды с учетом многократного проезда транспортных нагрузок. Метод расчета, разработанный в 60–70-е годы ведущими в то время научными школами МАДИ, ХАДИ, СоюздорНИИ и др., позволил в комплексе учесть природно-климатические условия, состав и интенсивность движения, а также свойства материалов конструктивных слоев. В метод расчета заложены три критерия прочности [3]:

1. Предельный упругий прогиб дорожной одежды в неблагоприятный период года под нагрузкой расчетного автомобиля.

2. Предельное равновесие по сдвигу в грунтах основания дорожной одежды и конструктивных слоях, не обладающих связностью.

3. Допустимое напряжение при изгибе в монолитных слоях с учетом повторности приложения нагрузки и режима движения.

В утратившем силу ВСН 46-83 «Инструкция по проектированию дорожных одежд нежесткого типа» впервые при определении расчетных значений сопротивления асфальтобетона или дегтебетона растяжению при изгибе предлагалось учитывать коэффициент усталости, который зависел от повторности приложенной нагрузки расчетной приведенной интенсивности движения на полосу. Данный коэффициент имел значения от 0,5 до 2,4 [4].

В действующем российском нормативном документе ОДН 218.046-01 «Проектирование нежестких дорожных одежд» [5] одним из критериев оценки прочности дорожных одежд является сопротивление материала усталостному разрушению при многократном изгибе. При этом усталостные свойства материала определяются коэффициентом, который учитывает снижение прочности вследствие усталостных явлений при многократном приложении нагрузки, который в свою очередь зависит от суммарного числа приложений расчетной нагрузки за срок службы монолитного покрытия, температуры покрытия и свойств материала.

В действующем на Украине ВБН В.2.3-218-186-2004 «Дорожній одяг нежорсткого типу» [6], в отличие от российского документа, отсутствует критерий прочности дорожных одежд от усталостного разрушения. Вместо этого используется критерий сопротивления растяжению при изгибе монолитных слоев. При этом усталостные явления описываются коэффициентом, учитывающим кратковременность и повторяемость нагрузок.

Следует отметить, что в украинском и российском документах данные коэффициенты зависят от свойств материала, суммарной интенсивности движения, температурных условий.

В ряде работ усталостные свойства материалов оцениваются на основе построенных экспериментальным путем кривых усталости.

Так, в работе [7] отмечено, что кривую усталости при симметричном цикле нагрузки (рис. 1) следует устанавливать экспериментально, а число циклов до разрушения можно описать следующей зависимостью, вытекающей из уравнения

$$N = \exp\left\{m\left(\sigma_{\max} - \sigma_{-1}\right)\right\}, \tag{5}$$

где N – число циклов до разрушения;
m, σ_{-1} – параметры кривой усталости;
$\sigma_{\max}$ – максимальное напряжение или амплитуда цикла.

Анализ кривой усталости позволяет сделать следующие выводы: а) число циклов до разрушения уменьшается с увеличением $\sigma_{\max}$; б) при $n \to \infty$ кривая усталости асимптотически приближается к пределу выносливости σ_{-1}. Это свидетельствует о том, что при напряжениях, близких к пределу выносливости, число циклов до разрушения увеличивается.

Исследования, проведенные А. О. Саллем, позволили получить зависимость усталостной прочности от числа приложения нагрузки для песчаного асфальтобетона [8]:

$$\lg\sigma = \lg\sigma_0 + m\lg n, \tag{6}$$

где σ – амплитуда напряжения, кг/см^2;
σ_0 – прочность материала, определяемая при длительности действия нагрузки, соответствующей одному циклу, кг/см^2;
m – коэффициент усталости;
n – число циклов до образований трещин.

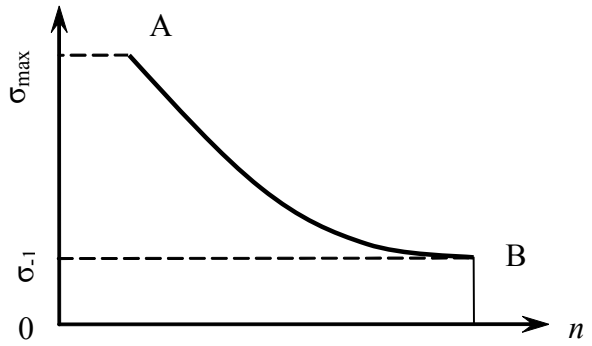


Рисунок 1 – Кривая усталости.

Позже исходя из данной формулы А. О. Салль и П. Пелл получили следующую зависимость для описания усталостного поведения асфальтобетона

$$\lg\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{1}{n}\lg N, \tag{7}$$

где N – число повторных нагрузок, которые выдерживает асфальтобетон до разрушения.

Таким образом, было предложено, что для оценки усталостной долговечности материала необходимо использовать два основных критерия: коэффициент усталости (m) и количество циклов до разрушения (N) [8].

В отношении коэффициента усталости в работах А. В. Руденского [9] была установлена связь между числом циклов, которое выдерживает материал до разрушения, и величиной действующего напряжения (или величиной деформаций, возникающих в материале), представленная в логарифмических координатах имеет линейный характер (рис. 2), а наклон линий lg σ – lg n характеризует усталостное свойство материалов.

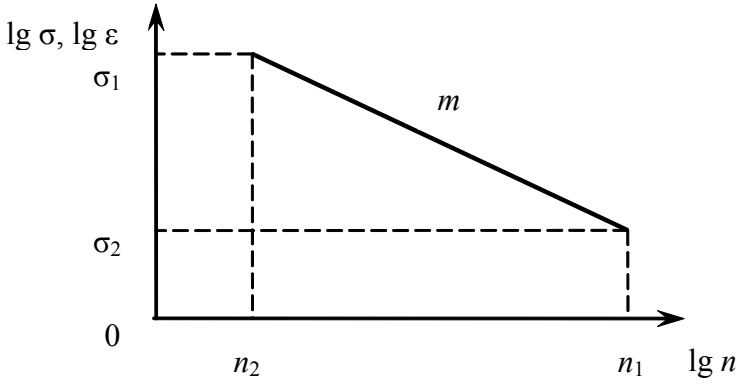


Рисунок 2 – Связь между количеством циклов нагружения асфальтобетона до разрушения и величиной прикладываемого напряжения (деформации).

Исходя из этого можно определить коэффициент усталости:

$$m = \frac{\lg\sigma_1 - \lg\sigma_2}{\lg n_2 - \lg n_1}, \tag{8}$$

где m – коэффициент усталости;
n_1 – количество циклов до разрушения при напряжении σ_1;
n_2 – количество циклов до разрушения при напряжении σ_2.

Результаты исследований показали, что полученные значения коэффициентов усталости могут варьироваться в пределах от 0,18 до 0,40, что не совпадает с коэффициентами, характеризующими усталостные свойства в действующих нормативных документах [5, 6].

Поскольку с изменением температуры асфальтобетона положение линии $\lg\sigma - \lg n$ меняется, то при прогнозировании усталостной долговечности асфальтобетона в дорожном покрытии необходимо учесть, что эксплуатационные нагрузки даже одинаковой величины, действуя при различных температурных условиях, вносят различный вклад в усталостное разрушение материала [9].

В этом случае усталостную долговечность А.В. Руденский предлагает определять следующей зависимостью [9]:

$$N = N_p \frac{1}{\sum P_i \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_i} \right)^m}, \tag{9}$$

где N_p – долговечность при действии расчетного напряжения σ_p;
P_i – доля циклов с амплитудой напряжения σ_i;
m – коэффициент усталости.

В работе [10] установлено, что отношение между количеством циклов до разрушения и напряжением для плотных асфальтобетонных смесей может выражаться по формуле

$$N = c \cdot \left(\frac{S}{\sigma} \right)^b, \tag{10}$$

где N – общее количество циклов до разрушения;
c – постоянная, установленная эмпирическим путем ($c = 1{,}44 \cdot 10^{-16}$);
b – постоянная, установленная эмпирическим путем ($b = 5...6$);
S – жесткость асфальтобетона;
σ – приложенное изгибающее напряжение.

Анализируя полученное выражение, можно отметить, что усталостная прочность асфальтобетона в первую очередь будет зависеть от величины напряжения, а не амплитуды растяжения.

В работе [11] было отмечено, что зависимость долговечности различных материалов, к которым относится и асфальтобетон, от величины действующего напряжения в условиях динамической усталости может описываться уравнением:

$$N = \left(\frac{R_ц}{\sigma} \right)^m, \tag{11}$$

где N – число циклов до разрушения;
m – постоянная, характеризующая усталостные свойства материала;
$R_ц$ – прочность материала при разрушении его за один цикл приложения напряжения;
σ – действующее напряжение.

Однако данная зависимость не может в полной мере охарактеризовать долговечность асфальтобетонов в реальных условиях работы, т. к. она не учитывает температурные условия, скорость автомобиля, конструктивные особенности дороги и т. д.

В связи с этим Г. С. Бахрах предлагает зависимость

$$N = 0{,}40 \cdot b^{1/2} v \cdot x_a^{-1} \cdot \sigma^{-b} \cdot C \cdot \exp\left(\frac{U}{R \cdot \Theta} \right), \tag{12}$$

которая позволяет определить число циклов, которое может выдержать дорожное покрытие до появления усталостных трещин, учитывающую как константы материала, включая его температурную чувствительность (b, C, U), так и конструктивные особенности дороги, определяющие величину растягивающего напряжения σ и очертание чаши прогиба (x_a), температурные условия работы покрытия (Θ) и скорость движения расчетного автомобиля (v_a). Подстановка этой формулы в уравнение динамической усталости позволяет на стадии проектирования оценивать и сравнивать выносливость асфальтобетона различных слоев [11]. Однако данная формула сложна для практического применения, т. к. требует большого количества экспериментальных исходных данных для ее реализации.

В работе [12] А. В. Руденский отметил, что поскольку соотношение модулей упругости асфальтобетона связано с длительностями действия нагрузки формулой: $E_1 / E_2 = (t_2 / t_1)^m$, то, следовательно, большему сроку службы дорожного покрытия будет соответствовать большее значение расчетного модуля упругости материала. Расчетное значение модуля упругости асфальтобетона E_p с учетом усталости в первом приближении может быть определено по формуле с учетом коэффициента усталости:

$$E_p = E_{табл}\left(\frac{t_м}{t_{ст}}\right)^m, \tag{13}$$

где $E_{табл}$ – расчетное значение модуля упругости;
m – коэффициент усталости;
$t_{ст}$ – срок службы покрытия при $E_{табл}$;
$t_м$ – срок службы покрытия в реальных условиях.

В этой формуле коэффициент усталости предлагается определять по следующей зависимости

$$m = K \cdot P \cdot \lg e\left(\lg e - P \lg t_0\right)^{-1}, \tag{14}$$

где K – коэффициент, характеризующий особенности состава асфальтобетона и условия его работы в покрытии;
P – показатель пластичности асфальтобетона;
e – основание натурального логарифма;
t_0 – длительность цикла нагружения.

Следует отметить, что данные зависимости также могут быть применимы при определении срока службы модифицированных асфальтобетонов и холодных смесей.

В свою очередь, Б. Г. Печеный исследовал усталостную долговечность битумоминеральных композиций при постоянной деформации [13]. Им было предложено определять усталостную прочность, в зависимости от амплитуды прикладываемой деформации ε, по следующей зависимости

$$N = k\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^n, \tag{15}$$

где N – число циклов до разрушения;
k – коэффициент, зависящий от свойств материала;
n – постоянная, установленная эмпирическим путем.

Б. Г. Печеный установил, что для битумоминеральных композиций с увеличением вязкости битумов при испытаниях с постоянной деформацией ε, равной 10^{-4} м, усталостная долговечность N может возрастать по зависимости (16):

$$N = 6{,}03 \lg\left[100 \frac{V_б}{V_б + V_п}\right] + 5{,}99 \lg T_р - 16{,}34, \tag{16}$$

где $V_б$ – объемное содержание битума, %;
$V_п$ – остаточная пористость, %;
$T_р$ – температура размягчения битума по КиШ, °С.

В большинстве последних работ по исследованию усталости асфальтобетонов выполненных в США и Европе [14, 15], для определения числа циклов до разрушения предлагается использовать похожую на (15) зависимость, однако с учетом значений жесткости образцов асфальтобетона:

$$N = k_1\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{k_2}\left(\frac{1}{E}\right)^{k_3}, \tag{17}$$

где N – число циклов до разрушения;
k_1, k_2, k_3 – лабораторные параметры, полученные для заданных условий испытаний;
ε – деформация образца асфальтобетона;
E – жесткость асфальтобетона.

ВЫВОДЫ

Проанализировав вышеперечисленные исследования, можно сделать вывод о том, что в настоящее время не выявлено единой зависимости для определения количественных значений таких критериев для оценки усталостной долговечности, как количество циклов до разрушения (N), а также коэффициента усталости (m). Также следует отметить, что при определении одних и тех же параметров многие авторы вводяткоэффициенты, полученные эмпирическим путем только для заданных условий испытаний. Следовательно, применение данных зависимостей для реальных покрытий не позволяет определить усталостную долговечность с необходимой точностью. Это дает возможность предположить, что проблема нахождения оптимальной зависимости для определения усталостной долговечности асфальтобетонных покрытий на данный момент является не решенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожный асфальтобетон [Текст] / [Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горелышев, А. М. Богуславский, И. В. Королев]. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
2. Иванов, Н. Н. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд [Текст] / Н. Н. Иванов. – М. : Транспорт, 1973. – 328 с.
3. Бируля, А. К. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд автомобильных дорог [Текст] / А. К. Бируля. – М. : Транспорт, 1964. – 172 с.
4. Инструкция по проектированию дорожных одежд нежесткого типа [Текст] : ВСН 46-83. – Взамен ВСН 46-72 ; введ. 1984-01-01. – М. : Транспорт, 1985. – 157 с.
5. Проектирование нежестких дорожных одежд [Текст] : ОДН 218.046-01. – Взамен ВСН 46-83 ; введ. 2001-01-01. – М : Информавтодор, 2001. – 144 с. – (Отраслевые дорожные нормы).
6. Споруди транспорту. Дорожній одяг нежорсткого типу [Текст] : ВБН В.2.3-218-186-2004. – [Чинний від 2005-01-01]. – К. : Укравтодор, 2004. – 176 с. – (Відомчі будівельні норми України).
7. Ионов, В. Н. Динамика разрушения деформируемого тела [Текст] / В. Н. Ионов, В. В. Селиванов. – М. : Машиностроение, 1987. – 272 с.
8. Салль, А. О. Механические свойства асфальтобетона при изгибе кратковременными нагрузками [Текст] / А. О. Салль // Труды СоюздорНИИ. – 1969. – № 34. – С. 102–115.
9. Руденский, А. В. Исследование усталости асфальтобетона [Текст] / А. В. Руденский, Т. Н. Калашникова // Труды ГипродорНИИ. – 1973. – № 7. – С. 3–13.
10. Hyongkey, H. Fatigue characteristics [Текст] / H. Hyongkey // Journal of the Highway Division. – 1967. – No. 1. – P. 10–14.
11. Бахрах, Г. С. Об оценке выносливости дорожных асфальтобетонных покрытий [Текст] / Г. С. Бахрах // Труды ГипродорНИИ. – 1980. – Вип. 32. – С. 57–65.
12. Руденский, А. В. Определение расчетных значений модуля упругости асфальтобетона по результатам экспериментального определения фактических значений модуля упругости [Текст] / А. В. Руденский // Дороги и мосты. – 2010. – № 23. – С. 222–227.
13. Печеный, Б. Г. Долговечность битумных и битумоминеральных покрытий [Текст] / Б. Г. Печеный. – М. : Стройиздат, 1981. – 124 с.
14. Evaluation of Fiber-Reinforced Asphalt Mixtures Using Advanced Material Characterization Tests [Текст] / [Kamil E. Kaloush, Waleed A. Zeiada, Krishna P. Biligiri et al.] ; Graduate Research Associates, Arizona State University, Department of Civil and Environmental Engineering. – Tempe : [s. n.], 2005. – 18 p.
15. Francisco Thiago S. Aragão. Research on Fatigue of Asphalt Mixtures and Pavements in Nebraska [Текст] / Francisco Thiago S. Aragão, Yong-Rak Kim, Junghun Lee. – Licoln : University of Nebraska, 2008. – 58 p.

Получено 21.12.2011

В. В. ГОНЧАРЕНКО, Є. О. РОМАСЮК

ПРО КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ВТОМНОЇ МІЦНОСТІ ДОРОЖНЬОГО АСФАЛЬТОБЕТОНУ

Автомобільно-дорожній інститут ДВНЗ «ДонНТУ», м. Горлівка

В роботі виконано аналіз існуючих досліджень в галузі дослідження утомленої міцності асфальтобетону при динамічному навантаженні. Показано, що для визначення таких критеріїв оцінки утомної

міцності асфальтобетону, як кількість циклів до руйнування і коефіцієнта втоми, немає єдиної загальноприйнятої методики. Наведені відмінності в методиках визначення їх значень. Встановлено, що застосування цих залежностей для реальних покриттів не дозволяє визначити утомну довговічність з необхідною точністю. Показано, що проблема знаходження оптимальної залежності для визначення утомної довговічності асфальтобетонних покриттів на даний момент є не вирішеною.
дорожнє покриття, асфальтобетон, утомленість, критерії, коефіцієнт утомленої міцності, число циклів до руйнування

VALENTIN GONCHARENKO, EUGENIY ROMASYUK

ABOUT THE CRITERIA OF ESTIMATION OF FATIGUE DURABILITY OF ROAD ASPHALT CONCRETE

Automobile-Transport and Highway Engineering Institute of «Donetsk National Technical University», Gorlovka town

The analysis of the existent researches in the field of endurance strength of asphalt concrete at the dynamic loading has been carried out. It has been demonstrated that for determination of such criteria of estimation of endurance strength of asphalt concrete, as: a number of cycles to destruction and coefficient of fatigue, there is no single standart practice. The differences of methods of determination of their values has been given.It has been found that application of these given dependences for the real coverages does not allow to determine fatique endurance with accuracy requirement. It has been demonstrated that a problem of finding of optimum dependence, for determination of fatique endurance of asphalt covering, is not decided at this time.
pavement road surface, asphalt concrete, fatigue, criteria, fatigue ratio, number of cycles to destruction

Гончаренко Валентин Валентинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри проектування доріг та штучних споруд Автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: покращення властивостей органічних в'яжучих та бетонів на їх основі, втомна довговічність асфальтобетону.

Ромасюк Євген Олександрович – ст. лаборант кафедри проектування доріг та штучних споруд Автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: покращення властивостей органічних в'яжучих та бетонів на їх основі, втомна довговічність асфальтобетону.

Гончаренко Валентин Валентинович – кандидат технических наук, доцент кафедры проектирования дорог и искусственных сооружений Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: улучшение свойств органических вяжущих и бетонов на их основе, усталостная долговечность асфальтобетона.

Ромасюк Евгений Александрович – ст. лаборант кафедры проектирования дорог и искусственных сооружений Автомобильно-дорожного института Донецкого национального технического университета. Научные интересы: улучшение свойств органических вяжущих и бетонов на их основе, усталостная долговечность асфальтобетона.

Valentin Goncharenko – PhD (Eng), Associate Professor; Department of Highway Design and Engineering Structures of Highway Engineering Institute, Donetsk National Technical University. Scientific interests: improvement of properties of organic astringent and concretes on their basis, fatigue endurance of asphalt.

Eugeniy Romasyuk – senior laboratory assistant; Department of Highway Design and Engineering Structures of Highway Engineering Institute, Donetsk National Technical University. Scientific interests: improvement of properties of organic astringent and concretes on their basis, fatigue endurance of asphalt.

УДК 69.059.4

В. Н. ЛЕВЧЕНКО, Д. В. ЛЕВЧЕНКО, В. Ф. КИРИЧЕНКО, Т. С. ГРИДИНА, М. И. БАГНО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СИСТЕМЫ ПЛАНОВО-ПРЕДУПРЕДИТЕЛЬНЫХ РЕМОНТОВ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

Обеспечение надежности зданий и сооружений в процессе их эксплуатации по мере ухудшения состояния отдельных элементов, узлов или объектов в целом может быть осуществлено путем профилактических ремонтов. Система профилактики предусматривает проведение в определенное время эксплуатации такого объема ремонтных работ, чтобы обеспечить безотказную работу всех элементов и системы в целом на следующий межремонтный период. Ремонтные работы направлены прежде всего на предотвращение возникновения отказов работы конструкций, которые в свою очередь ведут к увеличению материальных расходов. Косвенные материальные затраты, связанные с отказами, могут быть постоянными и возрастать в зависимости от времени существования отказа и зависят от многих факторов. В статье предложена методика анализа изменения величины приведенных расходов, связанных с обеспечением надежности конструкций, в зависимости от периодичности проведения плановых ремонтов.

надежность, безотказная работа, косвенные материальные затраты, эффективность, ремонтопригодность

В течение всего срока службы здания (сооружения) существует объективная необходимость нести материальные расходы на эксплуатацию. Эти затраты можно разделить на три группы:

– связанные с содержанием здания и прилегающей территории. Сюда выделяются средства на санитарное содержание (уборка, вывоз мусора), благоустройство помещений и территории, дополнительные нужды (охрана, устройство технических средств обеспечения контроля и правопорядка, например установка систем видеонаблюдения, домофонов и т. п.);

– связанные с инженерным жизнеобеспечением здания – оплата услуг по предоставлению тепла, воды, электроэнергии, канализации и т. д., включая расходы, связанные с техническим обслуживанием инженерных систем;

– связанные с обеспечением требуемого уровня надежности конструкций и инженерного оборудования здания.

Обеспечение надежности здания (сооружения) на стадии эксплуатации достигается за счет проведения ремонтов двух типов: планово-профилактических, направленных на предотвращение возникновения отказов, и аварийных, предназначенных для ликвидации отказов и восстановления работоспособности объекта таким образом, чтобы влияние отказа на потребителей было наименьшим.

Количество плановых ремонтов, выполняемых в процессе эксплуатации, зависит от назначаемой периодичности их проведения. Пусть в течение некоторого времени T плановые ремонты проводятся $N_{пл}$ раз. Если затраты, связанные с проведением каждого планового ремонта, составляют величину $C_{пл}$, то в единицу времени (например в год) на проведение плановых ремонтов всегда, на протяжении срока службы объекта, требуется выделение средств в объеме

$$\frac{C_{пл} \cdot N_{пл}}{T} \text{ (грн./ед. времени).} \qquad (1)$$

Надежность любого объекта не может быть абсолютной. Всегда существует, в большей или меньшей степени, вероятность отказа, т. е. всегда имеется потребность в выполнении аварийных ремонтов. Эти ремонты заранее нельзя запланировать, но, используя аппарат теории надежности, можно

© В. Н. Левченко, Д. В. Левченко, В. Ф. Кириченко, Т. С. Гридина, М. И. Багно, 2012

прогнозировать математическое ожидание количества аварийных ремонтов на некотором временном интервале в зависимости от условий эксплуатации объекта. Пусть это будет некоторое число $N_{ав}$. Зная величину затрат, связанных с ликвидацией отказа $C_{ав}$, можно рассчитать объем средств, требуемых на аварийные ремонты в единицу времени:

$$\frac{C_{ав} \cdot N_{авл}}{T} \text{ (грн./ед. времени).} \qquad (2)$$

В большинстве случаев возникновение отказа приводит к прямым или косвенным дополнительным материальным потерям, не связанным непосредственно с ликвидацией отказа (рис. 1). Прямые материальные потери – это затраты на непроизводительные расходы воды, тепла и т. п., вызванные, например, утечками в трубопроводах. К косвенным материальным потерям относятся расходы, связанные с восстановлением конструкций и оборудования, поврежденных из-за отказа сопряженного с ними элемента. Например, отказ кровли приводит к протечкам в помещениях, порче имущества. Отказавший элемент – кровля, на восстановление которой расходуются средства, предназначенные для аварийных ремонтов. Дополнительно приходится расходовать средства на ремонт помещений, материальную компенсацию убытков, нанесенных протечками, и т. д. К косвенным материальным потерям относятся дополнительные материальные затраты, связанные с тем, что при некоторых видах отказов увеличивается, по сравнению с требуемым, потребление электроэнергии, воды и других видов энергии. Например, при отказах в системе теплоснабжения или неудовлетворительном горячем водоснабжении потребители для обеспечения теплового комфорта и нагрева воды начинают использовать электроэнергию и газ. Еще одно проявление косвенных материальных потерь – это снижение (вплоть до полного прекращения) размера платежей за услуги, предоставляемые с недостаточным уровнем надежности.

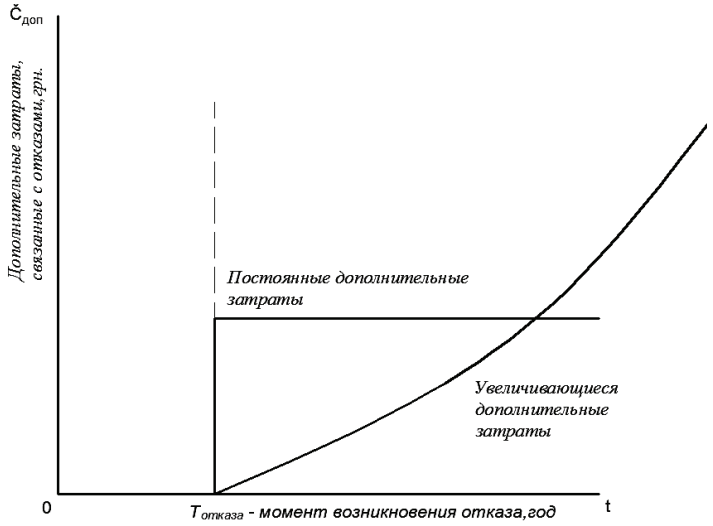


Рисунок 1 – Варианты изменения во времени дополнительных затрат, связанных с отказами.

Косвенные материальные затраты, связанные с отказами, могут быть постоянными или возрастать в зависимости от времени существования отказа. Последнее возникает, например, при отказах в трубопроводах системе водоснабжения, приводящих к непроизводительным расходам воды.

Величина косвенных материальных затрат зависит от многих факторов и для каждой конструкции и инженерного оборудования определяется индивидуально. Количество случаев, когда возникает потребность в косвенных материальных затратах, равно числу аварийных ремонтов. Тогда ожидаемая величина косвенных материальных затрат в единицу времени определяется по формуле:

$$\frac{C_{доп} \cdot t_{отк} \cdot N_{ав}}{T} \text{ (грн./ед. времени).} \qquad (3)$$

где $C_{доп}$ – удельный объем дополнительных прямых и косвенных материальных затрат, связанных с отказом, в единицу времени;

$t_{отк}$ – продолжительность существования отказа.

В тех случаях, когда косвенные материальные затраты, связанные с отказом, не зависят от времени, в формуле $t_{отк}$ принимается равным единице.

В процессе эксплуатации первоначальная стоимость конструкции и оборудования из-за износа и старения уменьшается (рис. 2). При назначенной периодичности выполнения плановых ремонтно-восстановительных работ желательно максимально использовать ресурс элементов здания. Кроме того, при выполнении планово-предупредительных ремонтов технологических групп оборудования остаточный ресурс является критерием выбраковки элементов. При устранении неисправностей аварийного характера остаточный ресурс является одним из основных факторов для определения степени восстановления – минимальное восстановление или замена конструкции или оборудования. В любом случае определение остаточного ресурса связано с экономическим обоснованием проведения эксплуатационных мероприятий.

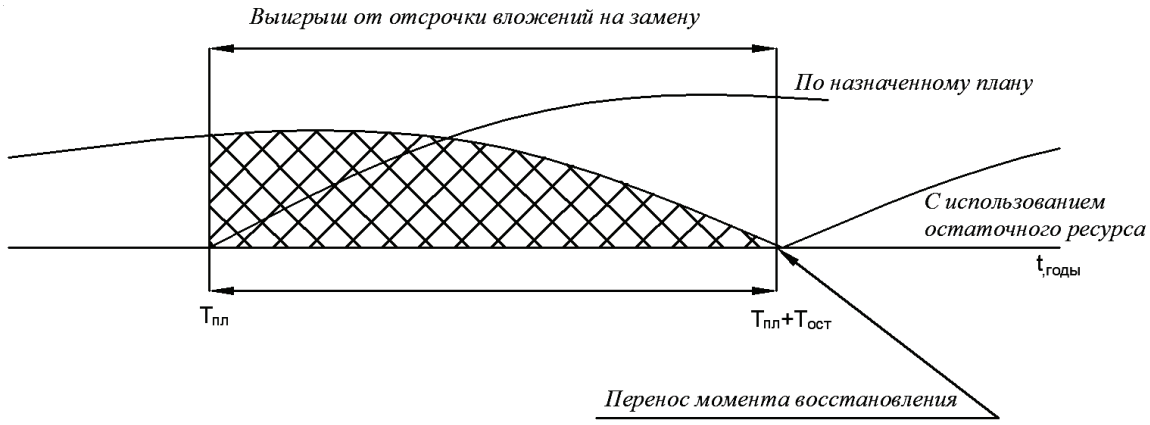


Рисунок 2 – Остаточный ресурс конструкции.

Конструкции и оборудование зданий независимо от времени эксплуатации обладают остаточной стоимостью $C_{ост}$, которая изменяется пропорционально наработке и рассчитывается по формуле

$$C_{ост} = \frac{C_{нач} \cdot T_{ост}}{T_{ср}}, \tag{4}$$

где $T_{ср}$ – средний срок службы конструкции (оборудования);
$T_{ост}$ – остаточный срок службы;
$C_{нач}$ – первоначальная стоимость конструкции.

Для некоторых элементов здания остаточная стоимость может быть определена в зависимости от соотношения назначенного периода проведения плановых ремонтов $T_{пл}$ и среднего срока службы элемента $T_{ср}$ по формуле

$$C_{ост} = C_{нач} \cdot k_{ост}, \tag{5}$$

где $k_{ост}$ – коэффициент, значения которого приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Коэффициенты для определения остаточного ресурс конструкций

Показатель	Соотношение периода проведения плановых ремонтов и среднего срока службы конструкции $T_{пл} / T_{ср}$					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Коэффициент $k_{ост}$	0,646	0,461	0,352	0,282	0,234	0,2
$T_{пл} / T_{ср}$	4	4,5	5	5,5	6	6,5
$k_{ост}$	0,153	0,137	0,124	0,113	0,104	0,097

Сумма рассмотренных составляющих материальных вложений, отнесенная к периоду проведения плановых ремонтов $T_{пл}$, называется приведенными затратами, связанными с обеспечением надежности конструкций и оборудования зданий:

$$C_{пр} = \frac{C_{пл} \cdot N_{пл} + C_{ав} \cdot N_{ав} + C_{доп} \cdot t_{отк} \cdot N_{ав} \cdot \frac{T_{пл}}{T_{ср}}}{T_{пл}}. \quad (6)$$

При изменении периода между плановыми ремонтами происходит нелинейное изменение приведенных затрат (рис. 3). Например, при увеличении межремонтного периода приведенные затраты на плановые ремонты и остаточная стоимость конструкции уменьшаются. При увеличении периодичности плановых ремонтов всегда увеличивается число отказов в единицу времени $N_{ав}$ и возрастают значения приведенных затрат на выполнение аварийных ремонтов, а также тдополнительных затрат, связанных с отказами. При варьировании приведенных затрат и изменении периодичности ремонтов можно получить минимальное значение суммарных приведенных затрат. Межремонтный период, при котором приведенные затраты имеют наименьшее значение, называется экономически оптимальным периодом проведения плановых ремонтов. При перспективном планировании ремонтов надо стремиться к их назначению с учетом экономически оптимального периода. Поскольку главным условием планирования ремонтов является обеспечение надежности конструкций и оборудования, в некоторых случаях экономически оптимальный межремонтный период может не удовлетворять требованиям надежности (рис. 4).

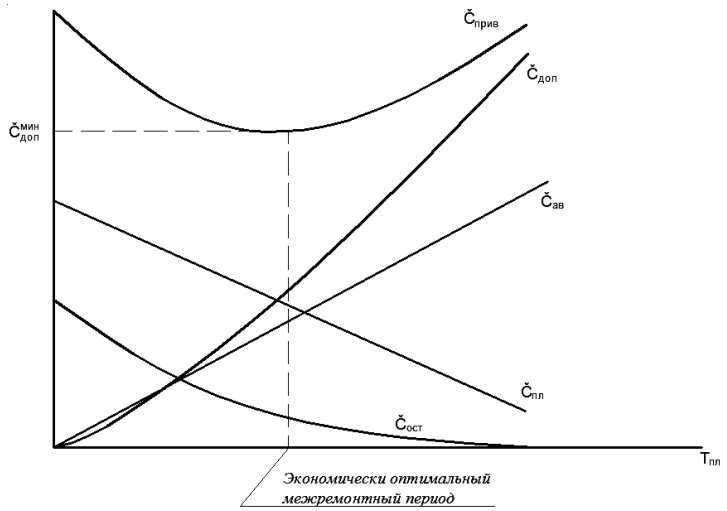


Рисунок 3 – Изменение величины приведенных затрат, связанных с обеспечением надежности конструкций, в зависимости от периодичности проведения плановых ремонтов.

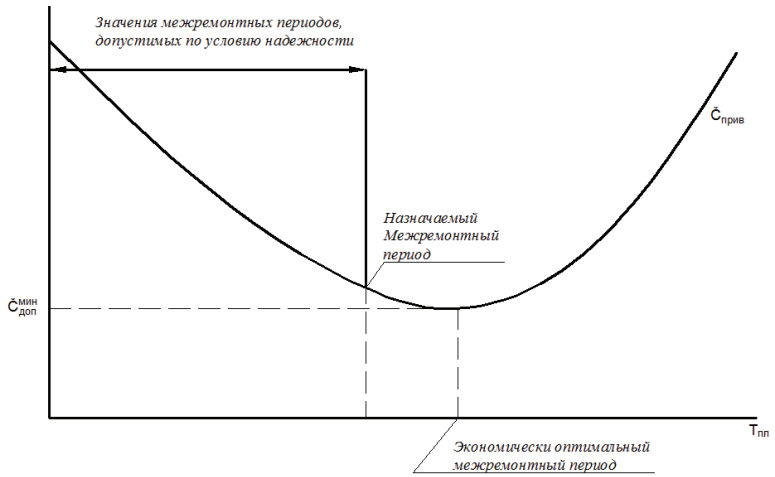


Рисунок 4 – Назначение межремонтного периода по критериям надежности и экономичности: изменение интенсивности приведенных затрат в зависимости от продолжительности межремонтного периода и минимальное значение интенсивности приведенных затрат.

ВЫВОДЫ

Многолетний анализ состояния строительных конструкций эксплуатируемых зданий и сооружений показывает, что действительно в отдельных случаях экономически оптимальный ремонт конструкций не в полной мере обеспечивает надежность и долговечность строительных конструкций

В этом случае необходимо из всех допустимых по требованиям надежности межремонтных периодов следует выбирать тот, при котором приведенные затраты имеют наименьшее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанов, В. И. Экономика повышения долговечности и коррозионной стойкости строительных конструкций [Текст] / В. И. Агаджанов. – М. : Стройиздат, 1988. – 173 с.
2. Барашиков, А. Я. Оценка технического состояния строительных конструкций зданий и сооружений [Текст] / А. Я. Барашиков, А. Н. Малишев. – К. : НМЦ Держнаглядохоронпраці України, 1998. – 232 с.
3. Система забезпечення надійності та безпеки будівельних об'єктів. Загальні принципи забезпечення надійності та конструктивної безпеки будівель, споруд, будівельних конструкцій та основ [Текст] : ДБН В. 1.2-14:2008. – Уведено вперше зі скасуванням в Україні ГОСТ 27751, СТ СЭВ 3972-83, СТ СЭВ 3973-83, СТ СЭВ 4417-83, СТ СЭВ 4868-84 : чинні з 2009-12-01. – К. : Мінгеріонбуд України, 2009. – 37 с. – (Державні будівельні норми України).
4. Рекомендации по обеспечению надежности и долговечности железобетонных конструкций, промышленных зданий и сооружений при их реконструкции восстановлении [Текст] / Харьковский проектный и научно-исследовательский институт (Промстройниипроект) Госстроя СССР. – М. : Стройиздат, 1990. – 176 с.
5. Руководство по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций [Текст] / НИИ ЖБ Госстроя СССР. – М. : Стройиздат, 1981. – 55 с.
6. Bosoku, Gijutes. Report of the Committee on Corrosion and Protection. A survey of the cost of corrosion to Japan [Текст] / Bosoku Gijutes // Corrosion Engineering Journal. – 1977. – Vol. 26, No. 7. – P. 401–428. – ISSN 0010-9355.

Получено 21.12.2011

В. М. ЛЕВЧЕНКО, Д. В. ЛЕВЧЕНКО, В. Ф. КИРИЧЕНКО, Т. С. ГРІДІНА, М. І. БАГНО

ЕКОНОМІЧНИЙ АСПЕКТ СИСТЕМИ ПЛАНОВО-ЗАПОБІЖНИХ РЕМОНТІВ БУДІВЕЛЬ І СПОРУД

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Забезпечення надійності будівель і споруд у процесі їхньої експлуатації в міру погіршення стану окремих елементів, вузлів або об'єктів у цілому може бути здійснено шляхом профілактичних ремонтів. Система профілактики передбачає проведення в певний час експлуатації такого обсягу ремонтних робіт, щоб забезпечити безвідмовну роботу всіх елементів і системи в цілому на наступний міжремонтний період. Ремонтні роботи спрямовані перш за все на запобігання виникнення відмов роботи конструкцій, які у свою чергу ведуть до збільшення матеріальних витрат. Непрямі матеріальні витрати, пов'язані з відмовами, можуть бути постійними та зростати залежно від часу існування відмови і залежать від багатьох чинників. У статті запропоновано методику аналізу зміни величини приведених витрат, пов'язаних із забезпеченням надійності конструкцій, залежно від періодичності проведення планових ремонтів.

надійність, безвідмовна робота, непрямі матеріальні витрати, ефективність, ремонтопридатність

VICTOR LEVCHENKO, DMITRY LEVCHENKO, VLADIMIR KIRICHENKO, TATYNA GRIDINA, MIKHAIL BAGNO

ECONOMIC ASPECTS OF THE PREVENTIVE REPAIRS SYSTEM FOR BUILDINGS AND CONSTRUCTIONS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

In order to ensure the reliability of exploiting buildings and constructions when some elements, joints or the whole constructions worsen, preventive maintenance should be fulfilled. The preventive system foresees carrying out a certain amount of work to provide the faultless operation of all the elements and the system as a whole for the next intermaintenance period. The repairs are focused on the prevention of some breakages in the constructions which in their turn lead to the increase of running costs. Indirect expenses connected

with failures can be consistent and increase depending on how long they have been out of order and some other factors. This article offers some methods to analyze the involved expenses, which provide construction reliability, depending on frequency of routine repairs.
reliability, faultless operation, indirect expenses, efficiency, reparability.

Левченко Віктор Миколайович – кандидат технічних наук, професор, проректор з науково-педагогічної і виховної роботи Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові зацікавлення: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Левченко Дмитро Вікторович – кандидат технічних наук, доцент кафедри металевих конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові зацікавлення: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Кириченко Володимир Федорович – старший викладач кафедри технології та організації будівництва Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові зацікавлення: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Грідіна Тетяна Сергіївна – студентка Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові зацікавлення: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Багно Михайло Ігорович – студент Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові зацікавлення: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Левченко Виктор Николаевич – кандидат технических наук, профессор, проректор по научно-педагогической и воспитательной работе Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: проектирование экономичных строительных конструкций и разработка оптимальных конструктивных и объемно-планировочных решений промышленных зданий и инженерных сооружений.

Левченко Дмитрий Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры металлических конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научный интересы: проектирование экономичных строительных конструкций и разработка оптимальных конструктивных и объемно-планировочных решений промышленных зданий и инженерных сооружений.

Кириченко Владимир Федорович – старший преподаватель кафедры технологии и организации строительства Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: проектирование экономичных строительных конструкций и разработка оптимальных конструктивных и объемно-планировочных решений промышленных зданий и инженерных сооружений.

Гридина Татьяна Сергеевна – студентка Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: проектирование экономичных строительных конструкций и разработка оптимальных конструктивных и объемно-планировочных решений промышленных зданий и инженерных сооружений.

Багно Михаил Игоревич – студент Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: проектирование экономичных строительных конструкций и разработка оптимальных конструктивных и объемно-планировочных решений промышленных зданий и инженерных сооружений.

Victor Levchenko – PhD (Eng.), Professor, Vice-rector in education and pedagogic activities the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, chancellor's office. Scientific interests: economically attractive building structures design and developing the structural and spatial designs of industrial buildings and engineering structures.

Dmitry Levchenko – PhD (Eng.), Associated Professor of the Metal Structures Department of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: Economically attractive building structures design and developing the structural and spatial designs of industrial buildings and engineering structures.

Vladimir Kirichenko – senior lecturer of the Technology and Management in Construction Department of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: economically attractive building structures design and developing the structural and spatial designs of industrial buildings and engineering structures.

Tatyna Gridina – the student of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: economically attractive building structures design and developing the structural and spatial designs of industrial buildings and engineering structures.

Mikhail Bagno – the student of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: economically attractive building structures design and developing the structural and spatial designs of industrial buildings and engineering structures.

УДК 666.974.6:624.042.5

В. Н. ЗАВЯЛОВ, Н. А. НЕВГЕНЬ, И. В. ГОДЫНА
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ КИСЛОТОСТОЙКОГО БЕТОНА АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Экспериментально исследовано влияние повышенных температур на коррозионную стойкость кислотостойкого бетона автоклавного твердения на жидком стекле с тонкомолотыми добавками в растворе серной кислоты. Установлено, что в условиях воздействия повышенных температур бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком обладает достаточной стойкостью в растворе серной кислоты. Определена толщина защитного слоя бетона для различных сроков эксплуатации конструкции и приведены коэффициенты условия работы бетона на сжатие при периодическом воздействии агрессивной среды в условиях нагрева до 200 °С.

кислотостойкий бетон автоклавного твердения, жидкое стекло, тонкомолотые добавки, золошлаковые отходы, коррозионная стойкость, агрессивная среда, раствор серной кислоты, повышенная температура

Для обоснования области применения бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком для промышленных зданий и сооружений с агрессивными условиями эксплуатации при воздействии повышенных температур изучалась его коррозионная стойкость в растворе серной кислоты. Раствор серной кислоты принят из условия наличия сернистых соединений в отводимых газах дымовых труб.

Исследования коррозионной стойкости бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при длительном воздействии агрессивной среды в условиях нагрева проводились на призмах 40×40×160 мм.

В качестве раствора агрессивной среды при исследовании коррозионной стойкости бетона принят раствор 20 % концентрации H_2SO_4.

Концентрация серной кислоты принята для ускорения коррозионных процессов.

Основные экспериментальные исследования проводились на бетоне на жидком стекле с тонкомолотым шлаком, состав которого рекомендован Донецким ПромстройНИИпроект (1). Предложенный состав бетона является модификацией высокопрочного кислотостойкого бетона, разработанного ученными лаборатории коррозии НИИЖБ, в котором в качестве мелкого наполнителя используется молотый шлак (отходы тепловых электростанций), заменяя природный перлит (2) (табл. 1).

Изготовление опытных образцов производилось в горизонтальном положении. Бетонная смесь укладывалась в металлические формы послойно. После укладки каждого слоя на 1/3 высоты формы

Таблица 1 – Состав бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком на 1 м^3 смеси

№ п/п	Наименование материала	Вес, кг
1.	Жидкое стекло (натриевое), ρ = 1,37 г/см^3	143
2.	Шлак молотый Донецкого завода камнелитных и керамических изделий	780
3.	Щебень гранитный, фракции 5÷20 мм	1 180
4.	Песок речной краснолиманский	270
5.	Замедлитель схватывания бетона – водный раствор NaOH, ρ = 1,4 г/см^3	35

© В. Н. Завялов, Н. А. Невгень, И. В. Годына, 2012

производилось уплотнение бетонной смеси на вибростоле в течение 30 сек. По окончании уплотнения бетонной смеси формы закрывались металлическими крышками и притягивались хомутами. Образцы вибрировались в течение 1,0÷1,5 мин. Через 24 часа хранения в нормальных температурно-влажностных условиях цеха образцы помещались в автоклав. Температурная обработка бетона производилась при температуре 173 °С и давлении 8 атм. в режиме 2 + 8 + 2 час. После автоклавирования образцы разопалубливались и хранились в нормальных условиях цеха.

При бетонировании образцов в бетон закладывались хромель-копелевые термопары для замера температуры бетона при испытании образцов в условиях нагрева.

Длительная коррозионная стойкость бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при температуре изучалась в условиях капиллярного подсоса и при полном погружении образцов в раствор.

При испытании в условиях капиллярного подсоса призмы устанавливались в специальные ванны с агрессивной средой таким образом, чтобы $^1/_4$ призмы по высоте находилась в агрессивной среде, а остальная часть над средой. При этом раствор необходимой концентрации доливался до принятого уровня.

В условиях полного погружения призмы укладывались в специальные ванны с агрессивной средой таким образом, чтобы тело бетонных призм не соприкасалось с воздухом. Концентрация раствора в условиях полного погружения поддерживалась постоянно, раствор заменяли каждый месяц.

В исследованиях фиксировали: внешний вид; глубину поврежденного слоя; прочность призм размерами 40×40×160 мм на сжатие.

Влияние агрессивной среды в условиях нагрева до 200 °С на коррозионную стойкость бетона изучалось при периодическом воздействии водяного раствора серной кислоты 20% концентрации. Призмы помещались в тепловую камеру и нагревались до 90 и 200 °С, что соответствует реальным эксплуатационной и аварийной температурам отводимых газов дымовых труб. После нагрева в течение 22 часов призмы погружались на 2 часа в раствор серной кислоты, а затем помещались в тепловую камеру и снова нагревались.

Такая методика экспериментальных исследований коррозионной стойкости при циклическом воздействии агрессивной среды при нагреве обусловлена наиболее неблагоприятными условиями эксплуатации, т. е. моделирование наиболее частого выпадения конденсата, например, трубы предназначенные для пиковых газотурбинных установок, работающих утром и вечером (3, 4).

Призмы, по 3 штуки на каждом этапе, испытывали после длительного нахождения в агрессивной среде в сроки 2, 3, 6, 9 и 12 месяцев. Одновременно испытывали эталонные образцы из той же серии, хранившиеся в нормальных температурно-влажностных условиях цеха.

Принятая методика исследования коррозионной стойкости позволяет получить достоверные сведения о длительной стойкости бетона в агрессивной среде, оценить влияние нагрева и агрессивной среды на прочностные характеристики бетона.

В бетоне на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при воздействии раствора серной кислоты в условиях капиллярного подсоса через 3 месяца наблюдалось понижение прочности на сжатие на 35–40 %, находившемся над агрессивной средой, и на 50–60 % погруженном в агрессивную среду.

После 6 месяцев нахождения в растворе кислоты прочность бетона, находившегося над агрессивной средой, понизилась на 60 %, а в бетоне, погруженном в агрессивную среду, наблюдались вертикальные трещины и отслоение полностью пропитанного бетона.

После 9 месяцев воздействия раствора H_2SO_4 трещины в бетоне образовались по всей высоте призмы и происходило разрыхление бетона, находившегося в агрессивной среде.

При периодическом воздействии раствора серной кислоты в условиях нагрева до 200 °С через 20 циклов наблюдалось понижение прочности на сжатие бетона, находившегося в растворе, на 28 %. К 130 циклам периодического воздействия агрессивной среды в условиях нагрева понижение прочности на сжатие имело затухающий характер и составило 50 и 70 % соответственно для бетона, находившегося над и в агрессивной среде (4, 5).

Анализ экспериментальных данных показал, что бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком, находившийся в растворе серной кислоты 20% концентрации при полном погружении, снижает прочность на сжатие после длительного воздействия агрессивной среды.

После 6 месяцев воздействия агрессивной среды на бетон при полном погружении в раствор кислоты прочность на сжатие понизилась на 40–45 %. К 9 месяцам наблюдалось образование трещин и отслоение прокорродированной части бетона, находившегося в растворе серной кислоты.

В результате проведенных исследований установлено, что бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком имеет более высокую стойкость по сравнению с бетоном на цементном вяжущем в

растворе серной кислоты в 4–5 раз и может применятся в слабых и средних, а также с ограниченной стойкостью в сильных агрессивных средах как конструкционный материал.

Для практической оценки проницаемости раствора серной кислоты в бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком коэффициент диффузии вычисляется на основании экспериментальных данных и приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициент диффузии раствора серной кислоты в бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком

Среда	Коэффициент диффузии 10^{-7} см^2 · сек$^{-1}$			
	100 сут.	360 сут.	1 800 сут.	3 600 сут.
20 % H_2SO_4	0,252	0,242	0,135	0,094

Анализ значений коэффициента диффузии показал, что его величина изменяется пропорционально логарифму времени.

Для оценки необходимой толщины защитного слоя бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком для наиболее вероятных сроков 5, 10, 30 и 100 лет службы конструкции, работающих в агрессивных условиях, вычислена глубина проникания раствора серной кислоты в бетон (таблица 3).

Таблица 3 – Глубина проникания раствора серной кислоты в бетон на жидком стекле с тонкомолотым шлаком

Среда, концентрация	Глубина проникания X, см			
	1 800 сут. (5 лет)	3 600 сут. (10 лет)	10 000 сут. (30 лет)	36 000 сут. (100 лет)
20% H_2SO_4	2,3	3,0	4,7	7,8

При расчете конструкций из бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком, эксплуатирующихся при нормальной температуре в условиях воздействия агрессивной среды, рекомендуется учитывать коэффициент условия работы бетона на сжатие (табл. 4).

Таблица 4 – Коэффициенты условия работы бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при воздействии агрессивной среды

Среда, условия эксплуатации	Коэффициент $\gamma_{b,cor,}$ при воздействии агрессивной среды, месяц				
	1	3	6	9	12
Полное погружение в раствор H_2SO_4	0,94	0,81	0,73	0,52	–
Капиллярный подсос в растворе H_2SO_4	0,80	0,60	0,40	0,30	–

При расчете конструкций из бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком, эксплуатирующихся в условиях циклического воздействия агрессивной среды и повышенных температур, рекомендуется учитывать коэффициент условия работы бетона на сжатие (табл. 5).

Таблица 5 – Коэффициенты условия работы бетона на жидком стекле с тонкомолотым шлаком при периодическом воздействии агрессивной среды в условиях нагрева до 200 °С

Среда	Коэффициент условия работы $\gamma_{b,cor,t}$ при периодическом воздействии агрессивной среды, циклов			
	20	50	100	150
H_2SO_4	0,85 / 1,0	0,67 / 0,87	0,57 / 0,75	051 / 0,73

***под чертой для бетона, находящегося над агрессивной средой; над чертой для бетона, находящегося в агрессивной среде.**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислотостойкий золошлаковый бетон [Текст] / Е. А. Гузеев, А. М. Гиржиль, Ю. П. Чернышов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1988. – № 1. – С. 6–8.
2. Гузеев, Е. А. Железобетонные коррозионностойкие конструкции [Текст] / Е. А. Гузеев // Бетон и железобетон. – 1978. – № 8. – С. 7–8.
3. Тринкер, Б. Д. Коррозия и защита железобетонных промышленных труб [Текст] / Б. Д. Тринкер, Л. А. Егоров. – М. : Издат-во лит. по строит. и арх-ре, 1969. – 124 с.
4. Тринкер, Б. Д. Вопросы борьбы с коррозией железобетонных труб [Текст] / Б. Д. Тринкер // Промышленное строительство. – 1963. – № 8. – С. 27–33.
5. Алексеев, С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде [Текст] / С. Н. Алексеев, Н. К. Резенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.

Получено 21.12.2011

В. М. ЗАВЯЛОВ, М. О. НЕВГЕНЬ, І. В. ГОДИНА

ВПЛИВ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ КИСЛОТОСТІЙКОГО БЕТОНУ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДІННЯ У РОЗЧИНІ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Експериментально досліджено вплив підвищених температур на корозійну стійкість кислотостійкого бетону автоклавного твердіння на рідкому склі з тонкомеленими добавками в розчині сірчаної кислоти. Встановлено, що в умовах впливу підвищених температур бетон на рідкому склі з тонкомолотими шлаками має достатню стійкість в розчині сірчаної кислоти. Визначено товщину захисного шару бетону для різних термінів експлуатації конструкції та наведено коефіцієнти умови роботи бетону на стиск при періодичній дії агресивного середовища в умовах нагріву до 200 °С.

кислотостійкий бетон автоклавного твердження, рідке скло, тонкомолоті добавки, золошлаковые відходи, корозійна стійкість, агресивне середовище, розчин сірчаної кислоти, підвищена температура

VACHESLAV ZAVALOV, NICOLAY NEVGEN, IGOR GODINA

INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURES ON CORROSION RESISTANCE OF ACIDPROOF CONCRETE OF THE AUTOCLAVE CURING IN SOLUTION OF SULPHURIC ACID

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Influence of high temperatures on corrosion resistance of acidproof concrete of the autoclave curing on liquid glass with floured additions in solution of sulphuric acid has been examined. It has been found out that the concrete on liquid glass with floured slag has sufficient durability in sulphuric acid solution, in the conditions of temperature action. The thickness of concrete covering layers for the different terms of exploitation of construction has been derermined and the coefficients of work conditions of concrete behavior in compression during periodic action of aggressive environment in the conditions of heating to 200 °S have been given.

acid proof concrete of the autoclave curing, liquid glass, floured additions, ashes and slag wastes, corrosion resistance, aggressive environment, solution of sulphuric acid, high temperature

Завялов В'ячеслав Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

Невгень Микола Олександрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

Година Ігор Вікторович – магістрант кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

Завялов Вячеслав Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

Невгень Николай Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

Годына Игорь Викторович – магистрант кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

Vacheslav Zavalov – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Concrete Structures, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of high temperature action and aggressive environment.

Nicolay Nevgen – PhD (Eng.), Associate Professor; Department of Concrete Structures, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of high temperature action and aggressive environment.

Igor Godina – graduate student; Department of Concrete Structures, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of high temperature action and aggressive environment

УДК 665.775.5

К. В. БАУМАН, І. В. КОЦ
Вінницький національний технічний університет

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПРИГОТУВАННЯ БІТУМНОЇ ЕМУЛЬСІЇ НА КАВІТАЦІЙНІЙ УСТАНОВЦІ

Розроблена конструкція експериментальної установки, принцип роботи якої основан на кавітаційній обробці компонентів бітумної емульсії. В установці регулюється тиск на вході в кавітаційний диспергатор, положення кавітатора відносно дифузорної частини диспергатора, контролюються температури компонентів і готової емульсії, фіксується тиск на вході і на виході з диспергатора. За допомогою планування багатофакторного експерименту отримані квадратичні рівняння регресії, які дають можливість встановити залежності значень величин дисперсності від основних регульованих параметрів процесу виготовлення бітумної емульсії: тиску на вході в диспергатор, площі поперечного перерізу прохідного отвору диспергатора і кратності оброблення компонентів. Проведена параметрична оптимізація значень величин дисперсності, отримані оптимальні значення параметрів процесу приготування бітумних емульсій: S = 70 мм^2; n = 7; p = 1,2 МПа і мінімальні значення критерію оптимізації D = 3 мкм. Побудовані поверхні відгуків критеріїв оптимізації і їх двомірні перерізи, які наочно ілюструють залежності значень величин дисперсності D від окремих параметрів.

бітумна емульсія, планування багатофакторного експерименту, дисперсність, кавітаційна технологія приготування емульсій

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

На сьогоднішній день більшість промислово розвинутих країн світу відмовляється від застарілих способів розрідження бітуму. Все ширшого застосування набувають бітумні емульсії [1]. Але емульгування таких взаємонерозчинних речовин, як бітум та вода, вимагає спеціального обладнання. У переважній більшості існуючих бітумно-емульсійних установок як пристрої емульгування застосовуються колоїдні млини різних модифікацій, використання яких потребує великих затрат енергії, установки мають велику металоємність та габарити, а тому їх застосування є не досить ефективним і вимагає подальшого вдосконалення.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Останнім часом велику увагу привертає використання нетрадиційних методів змішування взаємонерозчинних компонентів, в основу яких покладені гідродинамічні явища та процеси, що відбуваються в системі дисперсна фаза – дисперсне середовище.

Досить перспективним для перемішування рідких гетерогенних середовищ є обладнання, в основу роботи якого покладено штучне створення кавітації у потоці оброблюваної рідини – кавітаційні диспергатори [2]. Розрізняють акустичні та механічні кавітаційні технології для оброблення гетерогенних середовищ [3]. Широкий спектр недоліків, серед яких кавітаційна ерозія робочого обладнання, значні енерговитрати, локальне зосередження кавітаційно-кумулятивного впливу на оброблюване середовище, суттєво обмежує використання акустичної технології, особливо у великомасштабному виробництві. Аналіз обладнання, що реалізує механічну технологію оброблення рідких гетерогенних середовищ, доводить основні переваги СК-апаратів: простота конструкцій, менша енергоємність, можливість регулювання інтенсивності кавітаційного впливу.

© К. В. Бауман, І. В. Коц, 2012

ФОРМУЛЮВАННЯ МЕТИ І ЗАДАЧ ДОСЛІДЖЕННЯ

В науково-дослідній лабораторії гідродинаміки Вінницького національного технічного університету спільно з ДП НВЦ «Композит» (м. Київ) розроблена конструкція установки для приготування бітумної емульсії, в якій вузол емульгування представлений кавітаційним диспергатором [4, 5]. Метою даного дослідження є встановлення залежності між властивостями оброблюваної сировини та параметрами і характеристиками нового устаткування.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Для реалізації поставленої мети був спроектований та виготовлений стенд, принципова схема якого наведена на рис. 1.

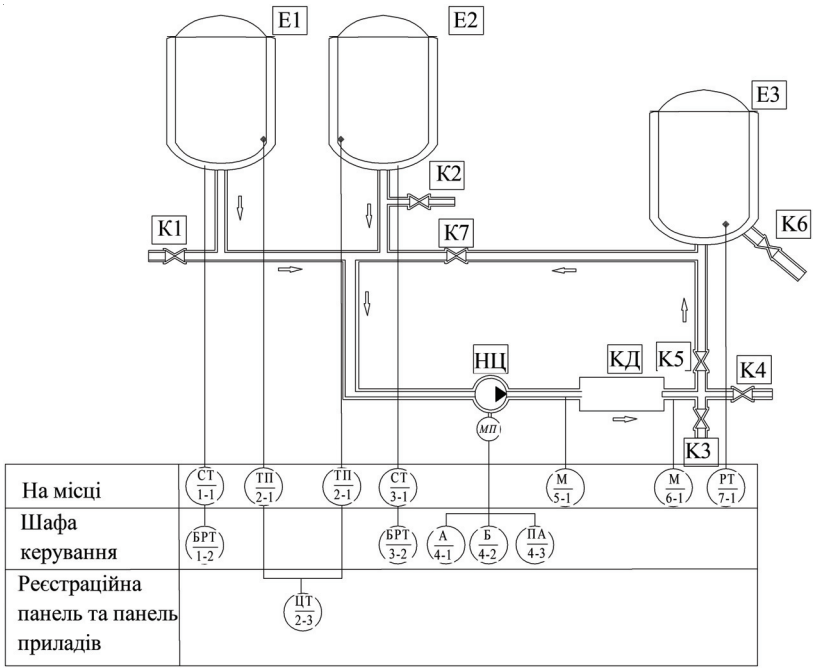


Рисунок 1 – Принципова схема експериментального стенда. Позначення: Є1, Є2 – ємності для збереження компонентів емульсії; Є3 – ємність для збереження готової емульсії; К1...К7 – запірно-регулювальна арматура установки; КД – кавітаційний диспергатор; НЦ – насос циркуляційний.

Експериментальний стенд складається з наступних блоків: контуру циркуляції; шафи керування та контрольно-вимірювального вузла. Контрольно-вимірювальна апаратура стенда наведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Контрольно-вимірювальна апаратура стенда

Позначення	Назва	Кількість
1–1	Термопара ТХА (К)	1
1–2	Блок регулювання температури БРТ-3 ТУ УЗ.11-05814256-107-98	1
2–1	Термопара занурювальна контактна АТА-2102 тип ТХА (К)	1
2–2	Термопара занурювальна контактна АТА-2102 тип ТХА (К)	1
2–3	Цифровий реєструвальний пристрій Meterman TMD 90	1
3–1	Термопара ТХА (К)	1
3–2	Блок регулювання температури БРТ-3 ТУ УЗ.11-05814256-107-98	1
4–1	Амперметр Э 8030-М1, ТУ25-04.4050-81	1
4–2	Вольтметр Э 8030 ТУ25-04.4050-81	1
4–3	Пускова апаратура для керування електродвигуном	1
5–1	Манометр МТП-100 клас точності 2,5 ГОСТ 2405-80	1
6–1	Манометр МТП-100 клас точності 2,5 ГОСТ 2405-80	1
7–1	Ртутний термометр 2-1972 ГОСТ 2823-59 (^{o}C)	1

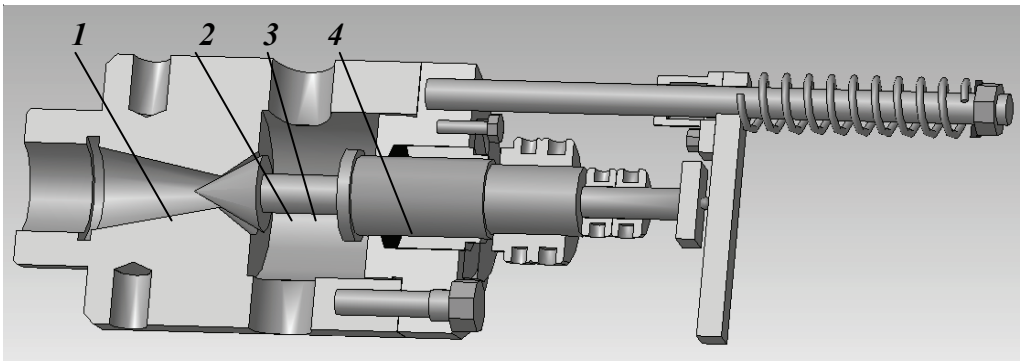


Рисунок 2 – Експериментальний кавітаційний диспергатор.

Базовими елементами кавітаційного диспергатора є: конфузорна 1, дифузорна 2 частини кавітаційного диспергатора та кавітатор 3, виконаний у вигляді конуса. За рахунок зміни площі поперечного перерізу отвору між внутрішньою поверхнею дифузорної частини кавітаційного диспергатора 2 та зовнішньою поверхнею кавітатора 3 регулюванням положення кавітатора 3 вздовж осі за допомогою напрямівного стержня 4 в кавітаційному диспергаторі виникають значні градієнти гідродинамічних та термодинамічних параметрів (тиску, температури, швидкості та інші), що забезпечують умови динамічного подрібнення дисперсної фази гетерогенної системи в камері змішування 5.

Для удосконалення технології отримання та поліпшення якості емульсії, такої як бітумна необхідні дослідження процесів диспергування дисперсних частинок в системі «рідина – рідина». Як зазначалося в [6], якість емульсії, за інших однакових умов, визначається її дисперсністю, тобто розміром дисперсної фази. Висока дисперсність бітуму в дорожніх емульсіях і пастах обумовлює їх стійкість і суттєво впливає на основні технологічні властивості – в'язкість, швидкість розпаду, однорідність, товщину плівки в'яжучого та зчеплення з мінеральними матеріалами. До виконання експериментальних досліджень було здійснено планування експерименту. Параметром оптимізації була обрана дисперсність емульсії. Дослідження процесів диспергування бітуму в розчині емульгатора відбувалося шляхом варіювання наступних факторів: S – площі прохідного отвору кавітатора, мм^2; N – кратності оброблення компонентів емульсії; p – тиску на вході в кавітатор, МПа.

Кавітаційний диспергатор КД представлений статичним СК – апаратом із симетрично розміщеним відносно осі кавітатором у вигляді тіла обертання (рис. 2).

Отже, дисперсність бітумної емульсії є функцією від 3 параметрів:

$$D = f(S, N, p). \tag{1}$$

Дослідження впливу перерахованих вище факторів на дисперсність готової бітумної емульсії при проведенні однофакторних експериментів пов'язаний із значними труднощами і обсягами робіт. Тому, на наш погляд, доцільно провести багатофакторний експеримент для отримання рівнянь регресії для функцій відгуку D за допомогою повнофакторного експерименту методом Бокса-Уілсона [7].

З метою визначення діапазонів варіювання факторів функції (1) були проведені пошукові експерименти. Основна вимога – сукупність факторів в передбачених планом експерименту діапазонах має бути чітко реалізована та не приводити до протиріч. Для кожного фактора встановлені наступні значення: X_{j0} – основний рівень фактора; X_{jmax}, X_{jmin} – верхній та нижній рівні фактора; αX_{jmax}, αX_{jmin} – зіркові верхній та нижній рівні фактора; α – зіркові плечі; I_j – інтервал варіювання.

Фактори, що впливають на дисперсність бітумної емульсії, розрізняються як за розмірністю, так і за порядками значення цих факторів. Для отримання поверхні відгуку цих функцій було проведено операцію кодування факторів, що являє собою лінійне перетворення факторного простору:

$$x_j = \frac{\left(X_j - X_{j0}\right)}{I_j}. \tag{2}$$

Встановлено наступні значення рівнів факторів в умовному масштабі: мінімальний – 1, середній 0, максимальний +1 та зіркові значення -1,682, +1,682.

Основні рівні, інтервали варіювання та межі області експериментальних досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Рівні факторів та інтервали варіювання

Фактори	Рівні факторів					Інтервал варіювання
	–1,682	–1	0	+1	+1,682	
x_1 – площа прохідного отвору кавітатора, мм^2	70	77,5	85	92,5	100	7,5
x_2 – кратність оброблення компонентів емульсії	1	2,25	4	5,75	7	1,75
x_3 – тиск на вході в кавітатор, МПа	0,8	0,9	1	1,1	1,2	0,1

Кількість дослідів для дрібнофакторного експерименту при квадратичній регресії визначалась за формулою [8]:

$$N = 2^{k-1} + 2k + N_0, \tag{3}$$

де $\boldsymbol{k}$ – кількість факторів; 2 – кількість рівнів;
$\boldsymbol{N}_0$ – кількість дослідів в центрі плану, приймаємо $N_0 = f(k) = f(3) = 10$ відповідно.

Для даного випадку $\boldsymbol{N} = 2^{3-1} + 2 \cdot 3 + 10 = 20$ дослідів.

Для побудови регресійної моделі досліджуваної системи використовуємо квадратичне рівняння регресії з ефектами взаємодії 1-го порядку, яке має вигляд:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \tag{4}$$

де y – дисперсність емульсії;
$b_0, b_1,..., b_3, b_{12},..., b_{13}, b_{11},..., b_{33}$ – коефіцієнти регресії.

Для функції відгуку D рівняння регресії згідно з проведеним багатофакторним експериментом для кодованих значень має вигляд:

$$D = 7{,}67 + 1{,}59x_1 - 0{,}86x_2 - 0{,}15x_3 - 0{,}25x_1x_2 + 1{,}25x_1x_3 + 0{,}75x_2x_3 - 0{,}5x_1^2 + 0{,}21x_2^2 + 0{,}03x_3^2. \tag{5}$$

При цьому $S^2_{відт} = 0{,}66$; $S^2_{ад} = 1{,}59$; $F = 2{,}38 < [F] = 2{,}64$, отже регресійна модель (5) адекватна [7]. Коефіцієнт кореляції $R^2 = 0{,}79$.

Як видно із табл. 2, всі коефіцієнти рівняння регресії (5) виявились значимими.

Для дійсних значень факторів рівняння регресії для функції відгуку D має вигляд:

$$D = -8{,}57 - 1{,}45S - 5{,}57n - 160{,}6p - 0{,}02Sn + 1{,}67Sp + 5np - 0{,}008S^2 + 0{,}09n^2 + 3{,}27p^2. \tag{6}$$

Отримане рівняння регресії (6) дозволяє провести параметричну оптимізацію дисперсності бітумної емульсії D з мінімальним її значеннями.

Експерименти показали, що значення величини дисперсності D залежить від наступних параметрів: площі прохідного отвору кавітатора S, кратності оброблення компонентів емульсії n та тиску до кавітатора p і носять квадратичний характер, а також мають місце ефекти взаємодій факторів.

За допомогою пакету прикладних програм MathCAD 14 було проведено оптимізацію значень дисперсності D шляхом їх мінімізації. В результаті отримані наступні оптимальні значення параметрів площі прохідного отвору кавітатора і кратності оброблення компонентів при різних значеннях тиску на вході в кавітатор:

– для мінімального значення величини дисперсності емульсії D = 3 мкм:
S = 70 мм^2; n = 7; p = 1,2 МПа.

На рис. 3 наведені поверхні відгуків критеріїв оптимізації та їх двомірні перерізи залежності значень величин дисперсності D від окремих параметрів оптимізації.

Поверхні відгуків дозволяють наочно проілюструвати залежність значень величин дисперсності від параметрів площі поперечного перерізу S, кратності оброблення компонентів та тиску до кавітатора.

ВИСНОВКИ

Розроблена конструкція експериментальної установки, принцип роботи якої полягає у кавітаційному обробленні компонентів бітумної емульсії. В установці регулюється тиск на вході в кавітатор, положення кавітатора відносно дифузорної частини кавітатора, контролюються температури компонентів та готової емульсії, фіксується тиск на вході та на виході з кавітатора.

Методом планування багатофакторного експерименту було отримано квадратичні рівняння регресії, які дозволяють встановити залежності значень величин дисперсності від основних регульова-

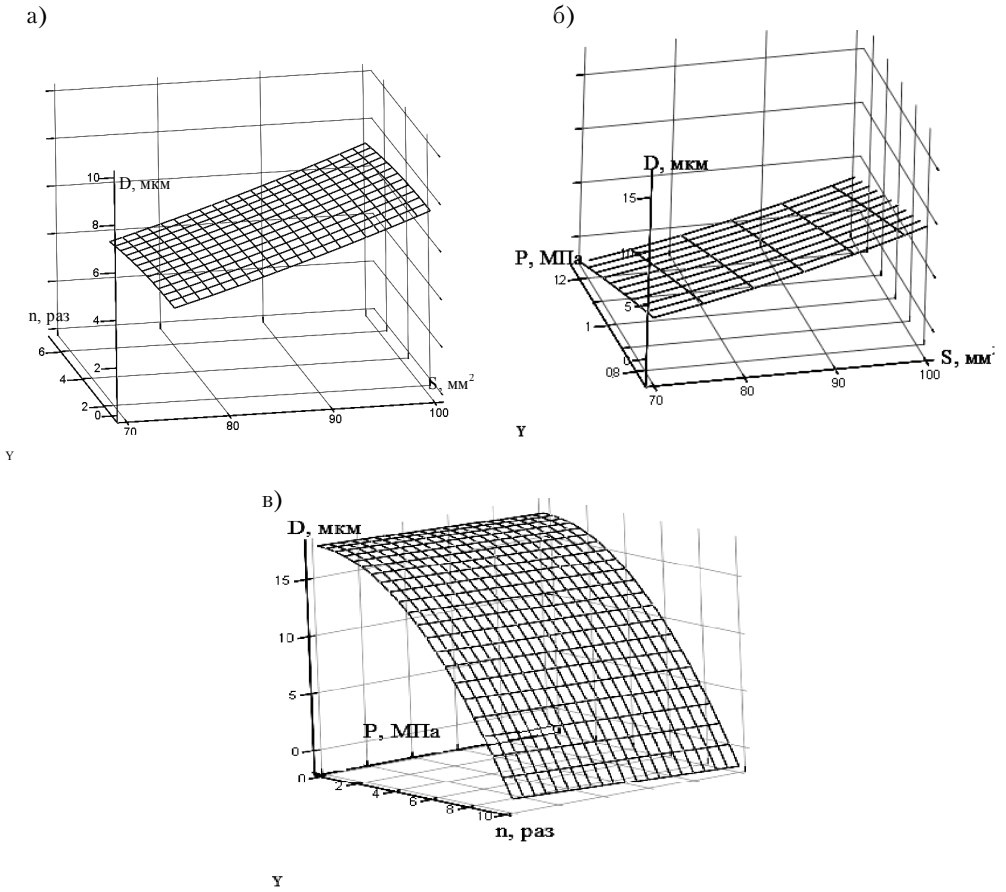


Рисунок 3 – Поверхні відгуків та їх двомірні перерізи залежності значень величини дисперсності в площинах параметрів оптимізації: а) $S - n$; б) $S - p$; в) $n - p$.

них параметрів процесу виготовлення бітумної емульсії: тиску на вході в кавітатор, площі поперечного перерізу прохідного отвору кавітатора та кратності оброблення компонентів. Адекватність математичної моделі процесу приготування емульсій підтверджена.

Проведена параметрична оптимізація значень величин дисперсності дозволила отримати оптимальні значення параметрів процесу приготування бітумних емульсій: S = 70 мм²; n = 7; p = 1,2 МПа і мінімальні значення критерію оптимізації: D = 3 мкм.

Побудовано поверхні відгуків критеріїв оптимізації та їх двомірні перерізи, які дозволяють наглядно проілюструвати залежності значень величин дисперсності D від окремих параметрів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Научно-практические аспекты получения водоэмульсионных материалов дорожно-строительного назначения [Электронный ресурс] / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов, Н. Р. Муллахметов [и др.] // Научный электронный архив. – Режим доступу : http://econf.rae.ru/article/4542.
2. Промтов, М. А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов [Текст] / М. А. Промтов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Том 14, № 4. – С. 861–869.
3. Кулагин, В. А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации [Текст] : дис. ... доктора техн. наук : 01.04.11, 01.02.05 / Кулагин В. А. – Красноярск, 2004. – 299 с.
4. Сердюк, В. Р. Нова технологія та устаткування для виготовлення гідроізоляційних матеріалів на основі бітумних емульсій [Текст] / В. Р. Сердюк, К. В. Бауман // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. – № 34. – С. 35–42.
5. Пат. 37338 Україна, МПК8 Е 01 С 19/00 Установка для приготування бітумних емульсій [Текст] / Борисенко А. А., Бауман К. В., Коц І. В. ; заявник і власник Вінницький національний технічний університе. – № u200807653 ; заявл. 04.06.08 ; опубл. 25.11.08, Бюл. № 22. – 3 с.

6. Радовський, Б. С. Дисперсність емульсії при гідродинамічному проточно-кавітаційному способі її отримання [Текст] / Б. С. Радовський, В. В. Мозговий, І. П. Гамеляк [та ін.] // Автомоб. дороги і дор. буд-во. – 1997. – Вип. 54. – С. 115–119.
7. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 280 с.
8. Чкалова, О. Н. Основы научных исследований [Текст] / О. Н. Чкалова. – К. : Вища школа, 1987 – 120 с.

Получено 21.12.2011

Е. В. БАУМАН, И. В. КОЦ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ БИТУМНОЙ ЭМУЛЬСИИ НА КАВИТАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Винницкий национальный технический университет

Разработана конструкция экспериментальной установки, принцип работы которой основан на кавитационной обработке компонентов битумной эмульсии. В установке регулируется давление на входе в кавитационный диспергатор, положение кавитатора относительно диффузорной части диспергатора, контролируются температуры компонентов и готовой эмульсии, фиксируется давление на входе и на выходе из диспергатора. С помощью планирования многофакторного эксперимента получены квадратичные уравнения регрессии, которые дают возможность установить зависимости значений величин дисперсности от основных регулируемых параметров процесса изготовления битумной эмульсии: давления на входе в диспергатор, площади поперечного сечения проходного отверстия диспергатора и кратности обработки компонентов. Проведена параметрическая оптимизация значений величин дисперсности, получены оптимальные значения параметров процесса приготовления битумных эмульсий: S = 70 мм^2; n = 7; p = 1,2 МПа и минимальные значения критерия оптимизации D = 3 мкм. Построены поверхности отзывов критериев оптимизации и их двухмерные сечения, которые наглядно иллюстрируют зависимости значений величин дисперсности D от отдельных параметров.
битумная эмульсия, планирование многофакторного эксперимента, дисперсность, кавитационная технология приготовления эмульсий

KATERYNA BAUMAN, IVAN KOTS

PROCESS OPTIMIZATION OF THE BITUMINOUS EMULSION PREPARATION ON THE CAVITATION PLANT

Vinnytsa National Technical University

The construction of the experimental plant, the working principle of which is based on cavitation bituminous emulsion components processing, has been developed. In the plant the pressure at the cavitation dispergator input and the cavitator position relatively the diffuser part of the dispergator are regulated. The components and prepared emulsion temperatures are controlled. The pressure at the input and the output of the dispergator is fixed. Quadratic equations of regression are received with the help of multivariable experiment planning. These equations give an opportunity to determine dependences of dispersion values on the basic managed parameters of the bituminous emulsion making process: the pressure at the dispergator input, the cross-sectional area of the dispergator bore and the components processing multiplicity. Parametric optimization of dispersion values has been conducted. The optimal parameters values of the bituminous emulsions preparation process have been obtained: S = 70 mm^2; n = 7; p = 1,2 MPa and the minimum values of the optimization criterion D is 3 mkm. The surfaces of the optimization criterions responses and their two-dimensional sections, which evidently illustrate the dependences of dispersion D values on separate parameters, have been plotted.
bituminous emulsion, multivariable experiment planning, dispersion, cavitation technology of emulsions preparation

Бауман Катерина Володимирівна – інженер кафедри промислового та цивільного будівництва Вінницького національного технічного університету. Наукові інтереси: процеси та устаткування для диспергації та механоактивації гетерогенних середовищ.

Коц Іван Васильович – професор кафедри теплогазопостачання, науковий керівник та завідувач науково-дослідною лабораторією гідродинаміки Вінницького національного технічного університета, дійсний член Академії будівництва України. Наукові інтереси: розробка, дослідження та моделювання робочих процесів гідродинамичних і гідравличних ударно-вібраційних пристроїв для гірничої та інших галузей промисловості, розробка й дослідження нових високоефективних теплогенеруючих машин та обладнання.

Бауман Екатерина Владимировна – инженер кафедры промышленного и гражданского строительства Винницкого национального технического университета. Научные интересы: процессы и оборудование для диспергирования и механоактивации гетерогенных сред.

Коц Иван Васильевич – профессор кафедры теплогазоснабжениея, научный руководитель и заведующий научно-исследовательской лабораторией гидродинамики Винницкого национального технического университета, действительный член Академии строительства Украины. Научные интересы: разработка, исследование и моделирование рабочих процессов гидродинамических и гидравлических ударно-вибрационных устройств для горной и других отраслей промышленности, разработка и исследование новых высокоэффективных теплогенерирующих машин и оборудования.

Kateryna Bauman – engineer; Department of Industrial and Civil Building, Vinnytsa National Technical University. Scientific interests: processes and equipment for dispersion and mechanoactivation of heterogeneous mediums.

Ivan Kots – PhD (Eng), Associate Professor; Professor of the Department of Heat and Gas Supply, Research Manager and Head of the SIL of hydrodynamics of Vinnytsa National Technical University. Actual member of the Ukrainian Building Academy. Scientific interests: development, research and simulating of hydrodynamic and hydraulic shock-and-vibration facilities operation for mining and other industrial sectors, new high-efficiency heat-generating machines and equipment research and development.

ЗМІСТ

МОСКАЛЬОВА Х. М., ЛЯШЕНКО Т. В., ВОЗНЕСЕНСЬКИЙ В. А. Оцінка структуроутворювальної ролі компонентів полімермінеральних сумішей як неньютонівських рідин за різницями логарифмічних функцій в'язкості 3

ЩЕРБА В. В., ШИШКІН О. О. Склоцемент, модифікований залізом 13

КОНДРАЩЕНКО В. І., ТАРАРУШКІН Є. В., ГОРШИНА О. С. , КЕСАРІЙСЬКИЙ О. Г. Біопластики – деревні композиційні матеріали, отримувані методами біотехнології 17

БРАТЧУН В. І., БЕСПАЛОВ В. Л., ПАКТЕР М. К., САМОЙЛОВА О. Е., АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР, ГУБАР А. В., КОННОВ М. С., ГУЛЯК Д. В. Теоретико-експериментальні принципи отримання дорожніх бетонів на органічних в'яжучих підвищеної довговічності з комплексно-модифікованою мікроструктурою 25

ЗОЛОТАРЬОВ В. О., ЄФРЕМОВ С. В., ХАМАД Р. А. Вплив виду і рівня напружено-деформованого стану на коефіцієнт пластичності асфальтобетону 41

ГОЦ В. І., ПАЛЬЧИК П. П., РЄЗНІК О. Ю., ЖУБІНСЬКА М. В., СОВА Н. О., ВОДОЛАЖЧЕНКО І. В. Легкі бетони на основі безперервних базальтових волокон 48

ВИРОВОЙ В. М., ГЕРЕГА О. М. Ансамбль перколяційних кластерів фаз як основа самоподібної структури композитів 53

ШИНКЕВИЧ О. С., ЛУЦКИН Є. С., ТИМНЯК А. Б. Оптимізація сполук в'яжучого, суміші та умов твердіння комплексно активованих вапняно-кремнеземистих композитів 58

ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. І., БЕСПАЛОВ В. Л., ГУЛЯК Д. В., КОННОВ М. С. Перспективи отримання дорожніх органічних в'яжучих на основі твердих горючих копалин. III. Термічне розчинення і зрідження вуглів 65

ПОПОВА О. С., КОЧЕРГИН Ю. С., ГРІГОРЕНКО М. А., САМОЙЛОВА О. Е. Вплив розчинників на властивості епоксидно-тіоколових сумішей 78

ГОЦ В. І., ПАЛЬЧИК П. П., РЄЗНИК О. Ю., ЖУБІНСЬКА М. В., СОВА Н. О., ВОДОЛАЖЧЕНКО І. В. Структура модифікованого базальтового волокна 84

ШИШКІНА О. О. Вплив сполук заліза на властивості пінобетону 89

НАСТИЧ О. Б. Міцність окисленого газобетону 95

АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ДРЬОМОВ В. В., ОСТАПЕНКО В. В., ПОСТНІКОВ В. А., СОБОЛЄВ О. Ю., ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В. Використання органічних низькомолекулярних речовин яктеплоакумулювальних матеріалів на основі фазових перетворень 99

АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР Про доцільність модифікування макроструктури і мікроструктури асфальтобетону з метою підвищення довговічності 104

ДРАПАЛЮК М. В. Дослідження механізму гальмування процесів руйнування бетону 110

ПИЛИПЕНКО В. М. Вплив параметрів фільтраційних отворів на процес видалення водно-повітряної фази з бетонної суміші 114

ЄФРЕМОВ О. М., ЛІЩЕНКО Г. М. Вплив дрібного керамзитового заповнювача на жаростійкі властивості портландцементних пінобетонів 121

ГЕРАСИМОВА К. В. Фізико-механічні властивості бетонів, модифікованих карбоксиметилцелюлозою 125

АДАМОВ А. Ю. Властивості газобетонів, модифікованих залізистими цеолітами 129

ЄФРЕМОВ О. М., БОРОДАЙ К. Т. Структурно-фазові зміни каменю вогнетривких лужних магнезіальних в’яжучих при нагріванні 133

ЄГОРОВА О. В., ВЕШНЕВСЬКА В. Г., ЧУРСІН С. І. Оцінка ефективності органо-мінерального модифікатора на рухливість цементних паст і ранню міцність цементного каменю 139

СТУКАЛОВ О. А. Про закономірності і критерії, що характеризують процеси старіння асфальтобетонних сумішей та асфальтобетонів 144

АСТАХОВА Н. В. Вплив активованого наповнювача та залізосилікатного лужного колоїдного розчину на водоутримувальну здатність і строки тужавіння цементу 152

ХАЛЮШЕВ О. К. Модифікування мінеральних добавок у високовольтному електричному полі 159

ЗАЙЧЕНКО М. М., ПАНІЧАРОВ Г. Х., ЛАХТАРИНА С. В. Конструкційний легкий бетон з підвищеним коефіцієнтом конструктивної якості для монолітного домобудівництва 165

ГОНЧАРЕНКО В. В., РОМАСЮК Є. О. Про критерії оцінки втомної міцності дорожнього асфальтобетону 172

ЛЕВЧЕНКО В. М., ЛЕВЧЕНКО Д. В., КИРИЧЕНКО В. Ф., ГРІДІНА Т. С., БАГНО М. І. Економічний аспект системи планово-запобіжних ремонтів будівель і споруд 179

ЗАВЯЛОВ В. М., НЕВГЕНЬ М. О., ГОДИНА І. В. Вплив підвищених температур на корозійну стійкість кислотостійкого бетону автоклавного твердіння у розчині сірчаної кислоти 186

БАУМАН К. В., КОЦ І. В. Оптимізація процесу приготування бітумної емульсії на кавітаційній установці 191

СОДЕРЖАНИЕ

МОСКАЛЕВА К. М., ЛЯШЕНКО Т. В., ВОЗНЕСЕНСКИЙ В. А. Оценка структурообразующей роли компонентов полимерминеральных смесей как неньютоновских жидкостей по разностям логарифмических функций вязкости 3

ЩЕРБА В. В., ШИШКИН А. А. Стеклоцемент, модифицированный железом 13

КОНДРАЩЕНКО В. И., ТАРАРУШКИН Е. В., ГОРШИНА Е. С., КЕСАРИЙСКИЙ А. Г. Биоплас-тики – древесные композиционные материалы, получаемые методами биотехнологии 17

БРАТЧУН В. И., БЕСПАЛОВ В. Л., ПАКТЕР М. К., САМОЙЛОВА Е. Э. , АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР, ГУБАРЬ А. В. , КОННОВ Н. С., ГУЛЯК Д. В. Теоретико-экспериментальные принципы получения дорожных бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности с комплексно-модифицированной микроструктурой 25

ЗОЛОТАРЕВ В. А., ЕФРЕМОВ С. В., ХАМАД Р. А. Влияние вида и уровня напряженно-деформированного состояния на коэффициент пластичности асфальтобетона 41

ГОЦ В. И., ПАЛЬЧИК П. П., РЕЗНИК О. Ю., ЖУБИНСКАЯ М. В., СОВА Н. А., ВОДОЛАЖЧЕНКО И. В. Легкие бетоны на основе беспрерывных базальтовых волокон 48

ВЫРОВОЙ В. Н., ГЕРЕГА А. Н. Ансамбль перколяционных кластеров фаз как основа самоподобной структуры композитов 53

ШИНКЕВИЧ Е. С., ТЫМНЯК А. Б., ЛУЦКИН Е. С. Оптимизация составов вяжущего, смеси и условий твердения комплексно активированных известково-кремнеземистых композитов 58

ПАКТЕР М. К., БРАТЧУН В. И., БЕСПАЛОВ В. Л., ГУЛЯК Д. В., КОННОВ Н. С. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. III. Термическое растворение и ожижение углей 65

ПОПОВА О. С., КОЧЕРГИН Ю. С., ГРИГОРЕНКО М. А., САМОЙЛОВА Е. Э. Влияние разбавителей на свойства эпоксидно-тиоколовых смесей 78

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

ВОДОЛАЖЧЕНКО И. В. Структура модифицированного базальтового волокна 84

ШИШКИНА А. А. Влияние соединений железа на свойства пенобетона 89

НАСТИЧ О. Б. Прочность окисленного газобетона 95

АЛЕКСАНДРОВ В. Д., ДРЁМОВ В. В., ОСТАПЕНКО В. В., ПОСТНИКОВ В. А., СОБОЛЕВ А. Ю., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В. Использование органических низкомолекулярных веществ в качестве теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений 99

АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР О целесообразности модифицирования макроструктуры и микроструктуры асфальтобетона с целью повышения его долговечности 104

ДРАПАЛЮК М. В. Исследование механизма торможения процессов разрушения бетона 110

ПИЛИПЕНКО В. Н. Влияние параметров фильтрационных отверстий на процесс удаления водно-воздушной фазы из бетонной смеси 114

ЕФРЕМОВ А. Н., ЛИЩЕНКО А. Н. Влияние мелкого керамзитового заполнителя на жаростойкие свойства портландцементных пенобетонов 121

ГЕРАСИМОВА Е. В. Физико-механические свойства бетонов, модифицированных арбоксиметилцеллюлозой 125

АДАМОВ А. Ю. Свойства газобетонов, модифицированных железистыми цеолитами 129

ЕФРЕМОВ А. Н., БОРОДАЙ Е. Т. Структурно-фазовые изменения камня огнеупорных щелочных магнезиальных вяжущих при нагреве 133

ЕГОРОВА Е. В., ВЕШНЕВСКАЯ В. Г., ЧУРСИН С. И. Оценка эффективности органо-минерального модификатора на подвижность цементных паст и раннюю прочность цементного камня 139

СТУКАЛОВ А. А. О закономерностях и критериях, характеризующих процессы старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов 144

АСТАХОВА Н. В. Влияние активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора на водоудерживающую способность и сроки схватывания цемента 152

ХАЛЮШЕВ А. К. Модифицирование минеральных добавок в высоковольтном электрическом поле 159

ЗАЙЧЕНКО Н. М., ПАНИЧАРОВ Г. Х., ЛАХТАРИНА С. В. Конструкционный легкий бетон с повышенным коэффициентом конструктивного качества для монолитного домостроения 165

ГОНЧАРЕНКО В. В., РОМАСЮК Е. А. О критериях оценки усталостной прочности дорожных асфальтобетонов 172

ЛЕВЧЕНКО В. Н., ЛЕВЧЕНКО Д. В., КИРИЧЕНКО В. Ф., ГРИДИНА Т. С., БАГНО М. И. Экономический аспект системы планово-предупредительных ремонтов зданий и сооружений 179

ЗАВЯЛОВ В. Н., НЕВГЕНЬ Н. А., ГОДЫНА И. В. Влияние повышенных температур на коррозионную стойкость ислотостойкого бетона автоклавного твердения в растворе серной кислоты 186

БАУМАН Е. В., КОЦ И. В. Оптимизация процесса приготовления битумной эмульсии на кавитационной установке 191

CONTENTS

MOSKALYOVA CHRISTINA, LYASHENKO TATIANA, VOZNESENSKY VITALY. Evaluation of structure-formative role of the components of polymer-mineral mixes as non-newtonian liquids by the differences of logarithmic viscosity functions 3

SCHERBA VLADIMIR, SHISHKIN ALEXANDER. Steklocement, modified of iron 13

KONDRASHCHENKO VALERY, TARARUSHKIN EVGEN, GORSHINA ELENA, KESARIISKIY OLEKSANDR. Bioplastics are wood composition materials, obtained by biotechnological methods 17

BRATCHUN VALERY, BESPALOV VITALY, PAKTER MIHAIL, SAMOYLOVA ELENA, AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR, GUBAR ANTON, KONNOV NIKOLAY, GULYAK DENIS. Theoretical experimental principles of receipt of pavement concretes on organic astringent increased longevity with complex modified mikrostructure 25

ZOLOTAREV VIKTOR, YEFREMOV SERGEY, HAMAD RAMI. Effect of the type and level of intense-deformed status on the coefficient of the plasticity of asphalt concrete 41

GOC VLADAMIR, PALCHIK PETR, REZNIK OKSANA, JUBINSKA MARIYA, SOVA NADEJDA, VODOLAGCHENKO IGOR. Easy concretes on basis of incessant basaltic fibres 48

VIROVOJ VALERIJ, HEREGA OLEKSANDR. The ensemble of percolation clusters of phases as the basis of selfsimilar structures of composites 53

SHYNKEVYCH OLENA, LUTSKIN YEVGEN, TYMNYAK ANDREY. Optimization of compositions astringent, mixture and terms of hardening of the complex activated lime – silica compos 58

PAKTER MIXAIL, BRATCHUN VALERY, BESPALOV VITALY, GULYAK DENIS, KONNOV NIKOLAY. The outlook of production of road organic astringent from hard fuels. III. Thermal dissolution and liquefaction of coals 65

POPOVA OKSANA, KOCHERGIN URIY, GRIGORENKO MAKSIM, SAMOYLOVA HELEN. Influence of medium on properties of epoxy-thuokol mixtures 78

GOC VLADAMIR, PALCHIK PETR, REZNIK OKSANA, JUBINSKA MARIYA, SOVA NADEJDA, VODOLAGCHENKO IGOR. Structure of the modified basaltic fibre 84

SHISHKINA ALEXANDRA. Influence of iron compounds on properties of foamed concrete 89

NASTICH OLEG. Durability of the oxidized gas-concrete 95

ALEKSANDROV VALERY, DRYOMOV VLADIMIR, OSTAPENKO VITALIY, POSTNIKOV VALERIY, SOBOLEV ALEXANDR, SCHEBETOVSKAYA NATALIYA. Using organic low molecular weight substances as heat-retaining materials oriented on change of phase 99

AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR. About expedience of retrofitting of macrostructure and microstructure of asphalt concrete with the purpose of increase of its life time 104

DRAPALUK MARINA. Research of brake unit of fracture process of concrete 110

PILIPENCO VOLODIMIR. The influence of parameters of weep holes on the removal process of air and water phase out of concrete mixture 114

YEFREMOV ALEXANDER, LISCHENKO ANNA. Influence of ceramsite tines on heat-proof abilities of portland cement foamed concretes 121

GERASIMOVA EKATERINA. Physical and mechanical properties of concretes, modified carboxymethylcelluloses 125

ADAMOV ARTUR. Properties of gas concrete, modified ferrous zeolite 129

YEFREMOV ALEXANDER, BORODAJ EKATERINA. Structurally-phase changes of stone heat-resisting alkaline magnesian astringent during heating 133

EGOROVA ELENA, VESHNEVSKAYA VICTORIA, CHURSIN SERGEY. Evaluating of the effectiveness of organo-mineral modifier on the mobility of cement pastes and early strength of cement 139

STUKALOV ALEKSANDR. About the rules and criteria characterizing aging process of asphalt mixtures and asphalt concrete 144

ASTAKHOVA NATALIA. Effect of activated filler and ferriferous alkaline colloid solution on water-retaining capacity and setting time of cement 152

KHALJUSHEV ALEXSANDR. Modification of mineral addinives of high-voltage electric field 159

ZAICHENKO NICKOLAY, PANICHAROV GENCHO, LAKHTARINA SERGEY. Structural light weight concrete with increased coefficient of the constructive quality for monolithic building construction 165

GONCHARENKO VALENTIN, ROMASYUK EUGENIY. About the criteria of estimation of fatigue durability of road asphalt concrete 172

LEVCHENKO VICTOR, LEVCHENKO DMITRY, KIRICHENKO VLADIMIR, GRIDINA TATYNA, BAGNO MIKHAIL. Economic aspects of the preventive repairs system for buildings and constructions 179

ZAVALOV VACHESLAV, NEVGEN NICOLAY, GODINA IGOR. Influence of high temperatures on corrosion resistance of acidproof concrete of the autoclave curing in solution of sulphuric acid 186

BAUMAN KATERYNA, KOTS IVAN. Process optimization of the bituminous emulsion preparation on the cavitation plant 191