ISSN 1814-3296

ВІСНИК

ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Випуск 2014-1(105)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

ВІСНИК

Донбаської національної академії будівництва і архітектури

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Видається з грудня 1995 року
Виходить 8 разів на рік

Випуск 2014-1(105)

СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

Макіївка 2014

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 № 5 від 27.01.2014 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);
Корсун В. І., д. т. н., професор (відповідальний секретар випуску);
Зайченко М. М., 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;
Мішутін А. В., 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. Солодкова

Підписано до друку 17.02.2014 Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.
Друк різографічний. Умов. друк. арк. 22,12. Тираж 300 прим. Заказ 009-14.

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, 2014

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Сучасні будівельні матеріали
Випуск 2014-1(105)

УДК 628.14:699.87

В. Н. ПИЛИПЕНКО [a], В. И. БРАТЧУН [a], Г. Я. ДРОЗД [b], М. Ю. ХВОРТОВА [b]
[a] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [b] Донбасский государственный технический университет

ПОВЫШЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ БЕТОННЫХ ТРУБ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

На основе анализа литературных источников установлены определяющие факторы биохимического разрушения канализационных бетонных труб. Наиболее эффективными способами вторичной защиты бетона от биохимической коррозии является облицовка внутренних поверхностей канализационных труб изделиями из пластмасс и керамики. Предложен комплексный способ защиты бетонных канализационных труб от продуктов жизнедеятельности тионовых бактерий, а именно: в качестве первичной защиты целесообразно использование цементных бетонов с водонепроницаемостью W8÷W20, а в качестве вторичной защиты – флюатирование поверхности бетонных конструкций. Для доказательства эффективности повышения биологической стойкости канализационных бетонных труб физико-химическим способом с привлечением электронной микроскопии, pH-метрии и механических методов выполнены экспериментальные исследования. Установлено, что коэффициент стойкости флюатированных бетонов в условиях газовоздушной эксплуатационной среды коллекторов, так и в модельной сернокислотной равен единице (является стабильным), в то время как коэффициент стойкости нефлюатированного бетона начинает резко снижаться после шести месяцев эксплуатации.

канализационные трубы, тионовые бактерии, бетон, коррозия, флюатирование

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Канализационные трубопроводы под действием биологически активной эксплуатационной среды интенсивно корродируют и имеют специфическое разрушение сводовой части (рис. 1 [1]). Основной агент коррозии – серная кислота, являющаяся продуктом жизнедеятельности тионовых бактерий [1, 2].

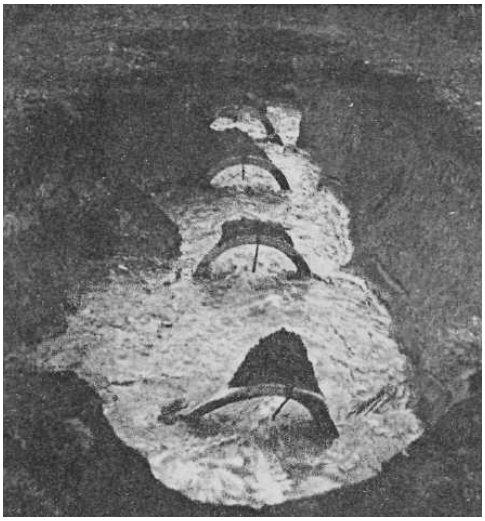


Рисунок 1 – Коррозионное разрушение бетона газово-биогенной эксплуатационной средой.

© В. Н. Пилипенко, В. И. Братчун, Г. Я. Дрозд, М. Ю. Хвортова, 2014

В соответствии с п. 5.10 ДСТУ [3] защита бетона от действия биологически активных сред может быть обеспечена снижением проницаемости бетона для бактерий и увеличением механической прочности бетона.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Скорость химического разрушения бетона во многом определяется не только значением pH раствора кислоты, продуцируемой бактериями, но и качеством поверхностного слоя труб – плотностью и прочностью бетона [2]. От этих двух показателей зависит поражаемость бетонного поверхностного слоя гифами грибов, которые при своём проникновении в поры бетона разрыхляют его (механическое разрушение) и облегчают доступ кислоты в его поверхностный слой [4–6].

Предлагаются способы защиты бетона от коррозии и повышения его долговечности с использованием химически стойких материалов – пластики, керамические облицовки [7]. Этот подход к защите материала трубопроводов основан на представлении только о бактериальном воздействии на бетон [7, 8]. С учётом существенного вклада в коррозионный процесс грибной микрофлоры [2, 4–6] представляется возможным существенно замедлить биодеструкцию бетонных канализационных трубопроводов первичной и вторичной защитой. В качестве первичной защиты предлагается использование особо плотных бетонов с водонепроницаемостью W8÷W20 [3, 9], а в качестве вторичной защиты – флюатирование поверхности бетонных конструкций [10].

Известно [10], что метод флюатирования используется для защиты бетонных конструкций от действия промышленной атмосферы, содержащей различные кислые газы. Атмосфера самотечных канализационных коллекторов аналогична промышленной атмосфере по содержанию таких газов как CO_2, H_2S, SO_2, CO, NO_X [1].

При действии кремнефтористого магния $MgSiF_4$ на гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ бетона образуется нерастворимый фторид кальция CaF_2 и кремнезём SiO_2

$$Ca(OH)_2 + MgSiF_4 = 2CaF_2 + MgF_2 + SiO_2 + 2H_2O$$

Растворимость фторида кальция CaF_2 в 20 раз меньше растворимости гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

В результате флюатирования в поверхностном слое бетона происходят конструктивные изменения, (11), что приводит к росту:

– прочности на 50 %;
– стойкости к истиранию в 10 раз;
– к снижению впитывающей способности и возрастанию поверхностной плотности;
– значительно возрастает стойкость к химически агрессивным средам.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучить биостойкость особо плотного флюатированного бетона в условиях эксплуатационной среды канализационных коллекторов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изготовлена серия контрольных образцов особо плотного бетона (кубы 10×10×10 см) на портландцементе Амвросиевского цементного завода, гранитном щебне и кварцевом песке, табл.

Таблица – Характеристика особо плотного бетона

Марка по водонепрони–цаемости	Расход материала на 1 м^3				Осадка конуса, (см)	Жесткость, (сек)	В/Ц	Плотность, ρ, (кг / дм^3)
	Цемент, кг/м^3	Вода, кг/м^3	Песок, кг/м^3	Щебень, кг/м^3				
W 10	409	143	534	1 385	1,3	16	0,35	2,42

Вторая серия образцов (флюатированных) отличалась от первой чередующейся пропиткой их 3%-ом раствором кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 и насыщенным раствором гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ по [10].

Образцы бетонов, контрольные и флюатированные, были помещены на двенадцать месяцев в реальную эксплуатационную газовоздушную среду действующего канализационного коллектора (коллектор № 7 города Донецка).

Контроль над биологическим поражением поверхности образцов осуществлялся методом прямого микроскопирования на микроскопе «OLYMPUS CX» (Япония) с выделением грибной микрофлоры на среде Чапека по методике [12].

Исходя из предположения, что химическое действие биологически активной среды на бетон аналогично действию кислоты [1], контрольные и флюатированные образцы параллельно испытывались в эксикаторах с 0,001 Н раствором серной кислоты (pH = 3).

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА ИССЛЕДОВАНИЙ

Флюатирование бетона привело к увеличению его плотности, вследствие чего водопоглощение флюатированного бетона снизилось с 3,8 до 3,3 %. Это обстоятельство подтверждается микрофотографией шлифа поверхностного слоя бетона (10 мм), (рис. 2). Объём пор кольматирован продуктами реакции флюатирования – фторидом кальция CaF_2 и кремнезёмом SiO_2.

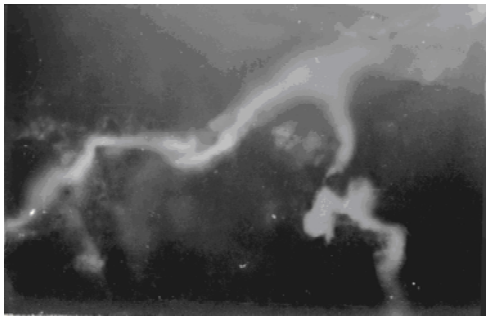
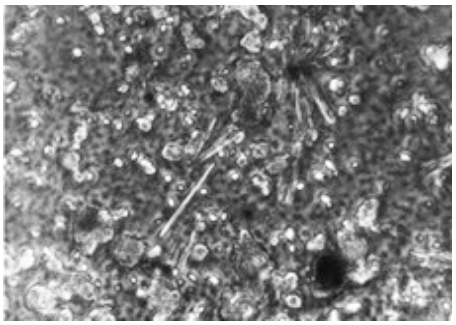


Рисунок 2 – Поровые каналы, заполненные продуктами флюатирования (светлая область). Увеличение ×500.

Развитие и контакт бактериальных клеток на нефлюатированных и флюатированных поверхностях бетона происходит по-разному. На нефлюатированной поверхности контрольных образцов наблюдается обильное бактериальное заселение с кислотным поражением бетона в виде микроязв (рис. 3, а). На флюатированных образцах после десяти месяцев экспозиции в биологически активной среде бактериальные клетки не активны по отношению к бетону (рис. 3, б).

а) 

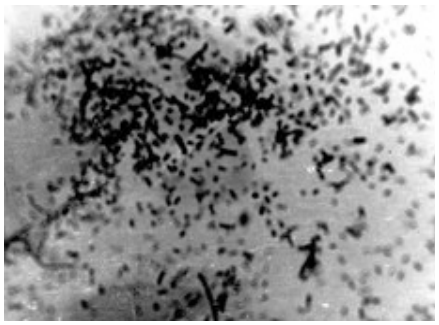
б) 

Рисунок 3 – Бактериальное поражение: а) нефлюатированного бетона, б) флюатированного бетона. Увеличение ×900.

Поверхность контрольных нефлюатированных образцов бетона параллельно с действием бактерий активно подвергается механическому разрушению гифами грибов (рис. 4, а) в отличие от флюа-тированных образцов, где присутствие грибов на данном этапе экспозиции не отмечено (рис. 4, б).

Данный факт подтверждается выделением на питательных средах колоний грибов с поверхности бетона (рис. 5).

Выполненные микробиологические исследования лишь качественно подтверждают преимущества в биостойкости особо плотного флюатированного бетона в сравнении с нефлюатированным.

Количественная предварительная оценка влияния флюатирования на коррозионное химическое разрушение проведена путём сопоставления коффициентов стойкости образцов бетона в условиях газо-воздушной и в модельной сернокислотной среде (рис. 6).

а) б)

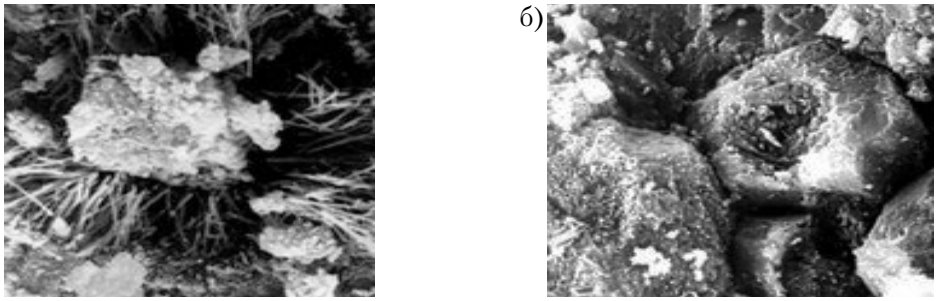


Рисунок 4 – Поражение микроскопическими грибами и разрушение гифами поверхностного слоя: а) нефлюатированного бетона, б) флюатированного бетона. Увеличение ×1 800.

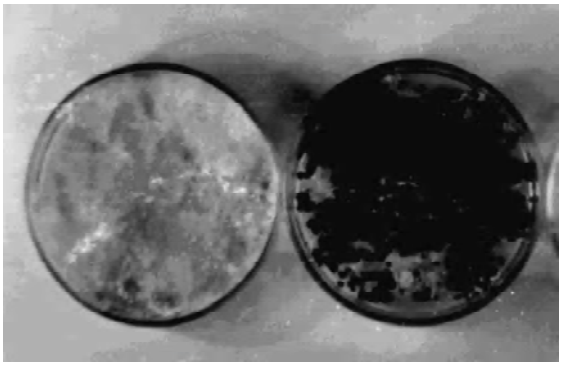


Рисунок 5 – Чашки Петри с выделенной культурой грибов с поверхности нефлюатированного бетона (левая) и отсутствием грибного заражения на флюатированном образце (правая).

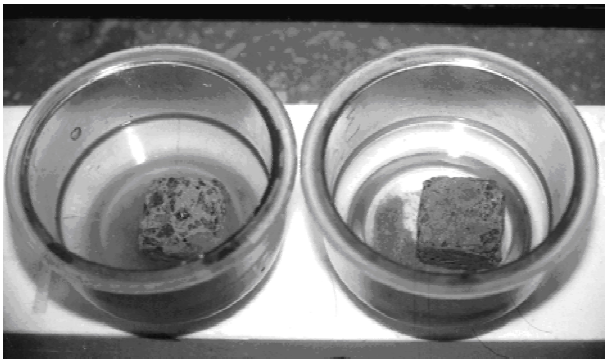


Рисунок 6 – Вид нефлюатированного (слева) и флюатированного (справа) образцов бетона после двенадцати месяцев испытания в 0,001Н растворе серной кислоты.

На рис. 7 приведены зависимости коррозионной стойкости бетонов в различных средах.

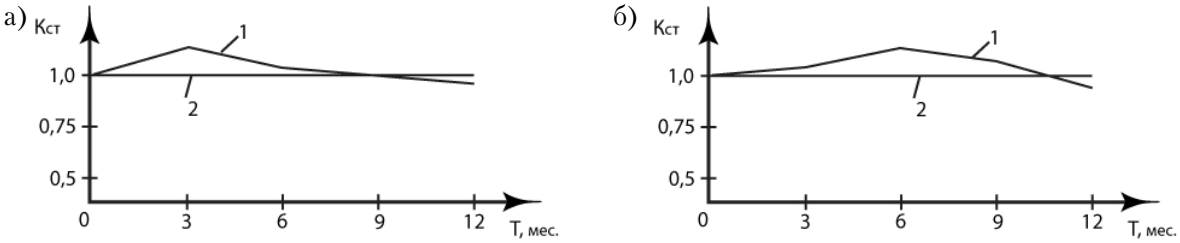


Рисунок 7 – Зависимости коэффициента стойкости ($К_{ст}$) нефлюатированного (1) и флюатированного (2) бетонов в условиях газово-воздушной эксплуатационной среды коллекторов (а) и в модельной сернокислотной среде (б).

Повышение коррозионной стойкости в течение первых шести месяцев нефлюатированных образцов в газо-воздушной эксплуатационной среде можно объяснить карбонизацией и уплотнением бетона, а в условиях раствора кислоты упрочнение бетона вызвано, вероятно, образованием гипса и эттрингита. После шести и девяти месяцев соответственно коэффициент стойкости нефлюатированного бетона начинает снижаться. Динамика снижения невелика, что объясняется свойствами особо плотного бетона. Флюатированные образцы бетона характекризуются стабильным коэффициентом стойкости, равным единице за весь период наблюдений, что обусловлено вкладом химической обработкой бетона.

ВЫВОДЫ

Доказано, что химическая обработка бетонов методом флюатирования способствует повышению их биологической и коррозионной стойкости. Установлено, что повышение долговечности бетонных канализационных трубопроводов, работающих в условиях биологически активных эксплуатационных сред можно осуществить комбинированным физико-химическим способом, основанным на использовании особо плотных бетонов (первичная защита) с химической обработкой готовых изделий раствором кремнефтористоводородной кислоты H2SiF6 или её солями (вторичная защита бетона).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дрозд, Г. Я. Коррозионные разрушения, прогнозирование степени агрессивности эксплуатационной среды и обеспечение Надежности канализационных коллекторов на стадии проектирования [Текст] / Г. Я. Дрозд // Вода и экология. Проблемы и решения. – Санкт-Петербург, 2013. – № 1(53). – С. 40–59.
2. Дмитриева, Е. Ю. Микроорганизмы – биодеструкторы подземных канализационных сооружений [Текст] / Е. Ю. Дмитриева // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2013. – № 1. – С. 20–39.
3. ДСТУ Б В.2.6-145:2010. Конструкція будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 31384-2008, NEQ) [Текст]. – На заміну СТ СЭВ 4420-83, СниП 2.03.11-85 у частині другого розділу «Бетонные и железобетонные конструкции», за винятком пунктів 2.44, 2.47-2.61 ; чинні з 01.07.2011. – Київ : Міненергобуд України, 2010. – 52 с.
4. Попов, А. П. Производство железобетонных напорных виброгидропрессованных труб [Текст] / А. П. Попов, А. Л. Ционский, В. А. Хрипунов. – М. : Стройиздат, 1987. – 273 с.
5. Любарская, Г. В. Влияние концентрации агрессивных веществ на скорость процессов коррозии бетона II вида [Текст] / Г. В. Любарская, Т. В. Рубецкая // Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах. – М. : Стройиздат, 1984. – С. 23–26.
6. Алексеев, С. Н. Коррозийная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде : монография [Текст] / С. Н. Алексеев, Н. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
7. Штарк И. Долговечность бетона [Текст] / И. Штарк, Б. Вихт ; Пер. с нем. под ред. Кривенко П. В. – Киев : Оранта, 2004. – 301 с.
8. Гусев, Б. В. Математические модели процессов коррозии бетона [Текст] / А. С. Файвусович, В. Ф. Степанова, Н. К. Розенталь. – М. : ИИЦ «Тимр», 1996. – 104 с.
9. Бабушкин, В. И. Защита строительных конструкций от коррозии старения и износа [Текст] / В. И. Бабушкин. – Харьков : Вища школа, 1989. – 167 с.
10. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты : монография [Текст] / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гусев. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.

Получено 16.12.2013

В. М. ПИЛИПЕНКО [a], В. І. БРАТЧУН [a], Г. Я. ДРОЗД [b], М. Ю. ХВОРТОВА [b]

ПІДВИЩЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КАНАЛІЗАЦІЙНИХ БЕТОННИХ ТРУБ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

[a] Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b] Донбаський державний технічний університет

На основі аналізу літературних джерел встановлено визначальні чинники біохімічного руйнування каналізаційних бетонних труб. Найбільш ефективними способами вторинного захисту бетону від біохімічної корозії є облицювання внутрішніх поверхонь каналізаційних труб виробами з пластмас та кераміки. Запропоновано комплексний спосіб захисту бетонних каналізаційних труб від продуктів життєдіяльності тіонових бактерій, а саме: як первинний захист доцільне використання цементних бетонів з водонепроникністю W8÷W20, як вторинний захист – флюатація поверхні бетонних конструкцій. Для підтвердження ефективності підвищення біологічної стійкості каналізаційних бетонних труб фізико-хімічним способом із залученням електронної мікроскопії, pH-метрії та механічних методів виконані експериментальні дослідження. Встановлено, що коефіцієнт стійкості флюатованих бетонів в умовах газоповітряного експлуатаційного середовища колекторів, а також модельного сіркокислотного середовища дорівнює одиниці (є стабільним), у той час як коефіцієнт стійкості нефлюатованого бетону починає різко знижуватися після шести місяців експлуатації.

каналізаційні труби, бетон, тіонові бактерії, корозія, флюатування

VOLODIMIR PILIPENCO [a], VALERY BRATCHUN [a], GENNADY DROZD [b], MARINA HVORTOVA [b]

INCREASING OF BIOLOGICAL RESISTANCE OF SEWER CONCRETE PIPES BY PHYSICOCHEMICAL MANNER

[a] Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, [b] Donbas State Technical University

Based on the analysis of literary sources determinant factors of biochemical destructions of sewer pipes have been found out. The most effective ways to protect the concrete from secondary biochemical corrosion is facing inner surfaces of sewer pipes plastics and ceramics. It has been suggested a comprehensive method of protecting of concrete sewer pipes from waste products thiobacteria, namely as primary protection is expedient to use cement concrete with waterproof W8÷W20, and as a secondary protection fluosilicate treatment of surface of concrete structures. To prove the effectiveness of increasing the biological resistance of sewer concrete pipes physic-chemical method involving electron microscopy, pH-meters and mechanical methods the experimental studies have been carried out. It has been found out that the coefficient of resistance concretes, fluosilicate treatment of concrete under the conditions of operational environment reservoirs and the sulfuric acid is equal to one model (is stable), while the resistance coefficient non-fluosilicate treatment of concrete begins to fall sharply after six months of operation.

sewer pipes, concrete, thiobacteria, corrosion, fluosilicate treatment

Пилипенко Володимир Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, докторант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка способів підвищення корозійної стійкості бетонних і залізобетонних конструкцій, що працюють в агресивних середовищах.

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

Дрозд Геннадій Якович – доктор технічних наук, професор кафедри міського будівництва та господарства Донбаського державного технічного університету. Наукові інтереси: надійність інженерних комунікацій і екологічна безпека територій.

Хвортова Марина Юріївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри будівельних конструкцій Донбаського державного технічного університету. Наукові інтереси: надійність будівельних конструкцій і споруд.

Пилипенко Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка способов повышения коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, работающих в агрессивных средах.

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

Дрозд Геннадий Яковлевич – доктор технических наук, профессор кафедры городского строительства и хозяйства Донбасского государственного технического университета. Научные интересы: надежность инженерных коммуникаций и экологическая безопасность территорий.

Хвортова Марина Юрьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций Донбасского государственного технического университета. Научные интересы: надежность строительных конструкций и сооружений.

Pilipenco Volodimir – PhD (Eng.), Associate Professor, DSc in Engineering, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of methods of increase of inoxidizability of concrete and reinforced-concrete constructions working in aggressive environments.

Bratchun Valery – DSc (Eng.), professor, the Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics tech and durable concrete for road construction structural layers of non-rigid pavements based on modified organic binders, the development of efficient technologies for processing of man-made materials in the components of composite materials.

Drozd Gennady – DSc (Eng.), Professor, Urban Construction and Management Department, Donbas State Technical University. Scientific interests: the reliability of engineering services and environmental safety areas.

Hvortova Marina – PhD (Eng.), Associate Professor, Constructions Department, Donbas State Technical University. Scientific interests: reliability of constructions and buildings.

УДК 625.855.3

И. И. БИЗИРКА [a], Г. Я. ДРОЗД [b]
[a] Луганский национальный аграрный университет, [b] Донбасский государственный технический университет

АСФАЛЬТОБЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКА ИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Исследованиями установлено, что органо-минеральный порошок (ОМП) из осадков сточных вод (ОСВ) оказывает на битум значительно большее структурирующее влияние, чем порошки из золы и кварцевого песка. Использование ОМП позволяет получить асфальтобетон с высокими физико-механическими характеристиками, не уступающими характеристикам асфальтобетона на известняковом минеральном порошке. В результате прочного сцепления адсорбционной пленки вяжущего с ОМП и поверхностью заполнителя, возникающей из-за протекающих на поверхности раздела хемосорбционных процессов, увеличивается длительная водоустойчивость, морозостойкость и термостойкость асфальтобетонных образцов, что позволяет прогнозировать хорошую сопротивляемость асфальтобетона агрессивным воздействиям воды, положительных и отрицательных температур в покрытии автомобильных дорог.

битум, осадок сточных вод, минеральный порошок, утилизация, сырьевая база, асфальтобетон

ПРОБЛЕМА И ЕЕ СВЯЗЬ С НАУЧНЫМИ И ПРАКТИЧЕСКИМИ ЗАДАЧАМИ

Материалы техногенного происхождения являются сравнительно дешевым и часто уже подготовленным сырьем для стройиндустрии, что определяет снижение энергетических и материальных затрат [1]. Объемы техногенного сырья, такого как осадки сточных вод (ОСВ), велики и постоянно увеличиваются, поэтому его использование является важнейшей государственной задачей.

Учитывая, что осадок сточных вод является практически подготовленным материалом для асфальтобетона, его можно рассматривать как сырьевую базу для получения дисперсного органо-минерального порошка.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Первые попытки использования ОСВ были предприняты в Беларуси в конце прошлого столетия для приготовления асфальтобетонных смесей: эмульсионных, горячих, холодных, теплых [2–4].

Наиболее полно вопрос утилизации ОСВ в асфальтобетон освещен в работе [5]. В ней показана возможность использования органо-минерального отхода в качестве аналога минерального порошка асфальтобетона. В работе [6] обоснованы эффективность и конкурентоспособность использования ОСВ в асфальтовом вяжущем. В связи с наличием в органо-минеральном порошке органической составляющей представляет интерес его соответствия требованиям, предъявляемым ДСТУ [7] к минеральным порошкам.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Выполнить теоретическое и экспериментальное обоснование получения из осадков сточных вод минерального порошка для производства дорожных асфальтобетонных смесей на основе установления закономерностей формирования структуры и свойств асфальтобетонов, отвечающих нормативным требованиям.

© И. И. Бизирка, Г. Я. Дрозд, 2014

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований использовались следующие материалы: депонированный в течение 10 лет ОСВ Октябрьских очистных сооружений г. Луганска, щебень и отсев дробления известняка, щебень и отсев дробления гранита, известняковый минеральный порошок, органо-минеральный порошок из ОСВ, зола ОСВ, песчаный порошок, нефтяной битум марки БНД 60/90 Лисичанского НПЗ.

Экспериментальные исследования проводились по двум направлениям:

1. Исследование свойств органо-минерального порошка на основе осадка сточных вод и его взаимодействие с битумом;
2. Исследование свойств асфальтобетона с использованием органо-минерального порошка из осадков сточных вод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осадки сточных вод – это конечный продукт очистки сточных вод. Общий объем накопленных отходов оценивается в пределах 0,5–1,0 млрд т.

Депонированные осадки сточных вод (ОСВ) в естественном состоянии на площадках складирования имеют темно-бурый цвет, характеризуются естественной влажностью 18–60 %, реакция солевой вытяжки pH = 6,95–7,55. В высушенном при 105 °С осадки имеют показатель истинной и насыпной плотности: $\rho_{ист}$ = 2,10...2,31 г/см^3 и $\rho_{насып.}$ = 0,75 г/см^3.

Осадки сточных вод – полидисперсная система с содержанием частиц различной фракции.

Согласно химическому анализу, осадок состоит из минеральной и органической составляющей, а также в нем присутствует небольшое количество тяжелых металлов.

Как следует из рентгенофазового анализа, минеральная часть осадков представлена преимущественно алюмосиликатами (монтмориллонит, каолинит, гидрослюда), карбонатами, кварцем и кремнеземом, то есть типичным набором элементов глинистых грунтов.

В осадке также присутствует и органическая составляющая, представленная преимущественно сложным гумусо-лигнинным комплексом, сложными жироподобными органическими веществами, продуктами биораспада прочих органических веществ. Установлено, что алюмосиликаты, органическое вещество и битум имеют отрицательно заряженную поверхность, однако наличие в составе осадка сточных вод тяжелых металлов обусловливает их общее взаимодействие посредством катионных мостиков (рис. 1). В результате образуются прочные хемосорбционные и адгезионные связи между отдельными частицами, что и является теоретическими предпосылками получения прочного органо-минерального вяжущего.

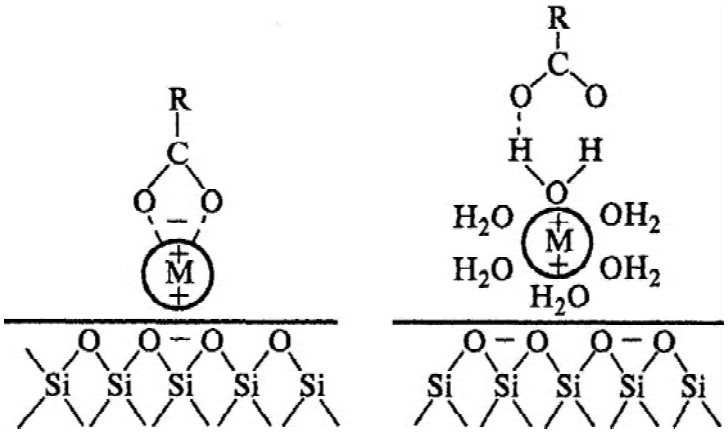


Рисунок 1 – Образование минералоорганических соединений посредством катионных мостиков.

В почвоведении продукт взаимодействия органического и минерального вещества называют органо-минеральным соединением или органо-минеральным веществом. На основании этого техногенный порошковый отход – осадок сточных вод, состоящий из комплекса минеральных и органических веществ и набора химических элементов в виде металлов назовем органо-минеральным порошком (ОМП).

В результате исследования асфальтовяжущих на битуме БНД 60/90 и различных порошков (известняк с основными свойствами поверхности, кварцевого песка, золы и органо-минерального порошка из осадка сточных вод) установлено, что органическая составляющая и тяжелые металлы органо-минерального порошка придают органо-минеральному вяжущему свойства не хуже, а порой даже лучше, чем на известняковом минеральном порошке (табл. 1). Это подтверждается меньшей набухаемостью, меньшим коэффициентом теплоустойчивости, и органо-минеральный порошок занимает промежуточное положение между известняками с основным характером поверхности и золой с кислым характером поверхности.

Таблица 1 – Физико-механические свойства асфальтовяжущего

Наименование показателей	Минеральный материал			
	Органо-минеральный порошок из ОСВ	зола	кварцевый песок	известняк
Средняя плотность, кг/м^3	2 180	1 900	2 220	2 100
Водонасыщение, %	2,33	2,55	2,95	1,95
Набухание, %	0,80	2,60	2,80	2,01
Предел прочности при сжатии, МПа, при 50 ºС 20 ºС	 2,9 5,6	 2,6 6,1	 2,1 5,6	 2,2 6,6
Показатель битумоемкости, г	60	75	71	57
Коэффициент теплоустойчивости R_{20}/R_{50}	1,93	2,35	2,69	3,00
Прочность при сжатии, МПа, в водонасыщенном состоянии при 20 ºС	 4,5	 4,5	 3,8	 5,5
Водостойкость	0,83	0,73	0,69	0,83

Результаты исследования взаимодействия минеральных материалов (известняк, ОМП, зола и песок) свидетельствует о хорошей адгезии битума к органо-минеральному порошку. Исследование структурирующей роли минерального порошка в битумоминеральных смесях проводилось по изменению предельного напряжения сдвига (рис. 2).

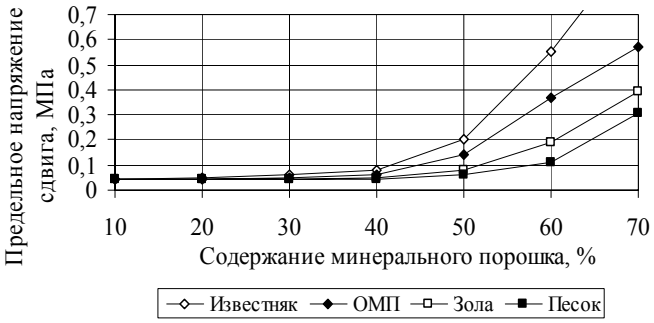


Рисунок 2 – Зависимость предельного напряжения сдвига асфальтовяжущего вещества от вида и содержания минерального порошка.

Из рисунка 2 следует, что в асфальтовяжущем наиболее интенсивно структурирует битум известняковый минеральный порошок, затем порошок из органо-минерального порошка, далее – из золы.

В таблице 2 приведены физико-механические свойства асфальтобетона одинакового состава, но с различным содержанием 4–8 % минерального и органо-минерального порошка. Сравниваемые асфальтобетоны на различных порошках свидетельствуют, что оба бетона соответствуют требованиям ДСТУ, но составы на органо-минеральном порошке по показателю набухаемости и прочности при 50 °С значительно превосходят асфальтобетон на традиционном минеральном порошке.

Сопоставляя влияние ОСВ и МП, необходимо отметить, что вид порошкового компонента (осадок и минеральный порошок) по прочностным показателям R_{20} практически аналогичны (несколько лучше минеральный порошок), однако порошок ОСВ снижает набухаемость образцов в сравнении с МП.

Таблица 2 – Физико-механические свойства асфальтобетонов с разным содержанием добавок ОСВ

№ п/п	Состав асфальтобетона (плотный, тип Б)	Водонасыщение, %	Набухание, %	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре			Коэффициент водоустойчивости
				20 ºС	50 ºС	водонасыщ. сост.	
1	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 65 %	0,6	0,12	6,40	2,05	5,56	0,87
2	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 63 %; Осадок с площадок складирования – 2 %	0,55	0,15	6,10	1,65	5,70	0,93
3	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 61 %; Осадок с площадок складирования – 4 %	0,97	0,15	6,25	1,92	5,60	0,89
4	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 59 %; Осадок с площадок складирования – 6 %	0,65	0,06	7,40	3,0	6,80	0,91
5	Щебень – 35%; Песок из отсева дробления щебня – 57%; Осадок с площадок складирования – 8%	1,22	0,18	8,0	3,3	6,9	0,86
6	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 61 %; Известняковый МП – 4 %	0,7	0,35	7,0	1,85	6,3	0,9
7	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 59 %; Известняковый МП – 6 %	0,91	0,3	7,5	2,2	6,7	0,9
8	Щебень – 35 %; Песок из отсева дробления щебня – 57 %; Известняковый МП – 8 %	1,0	0,2	8,2	2,5	7,1	0,87
9	Требования ДСТУ Б В.2.7-119-2003 (марка II, верхние слои)	1,5–3,5	не более 0,85	2,4	1,2	–	не менее 0,85
10	Требования ДСТУ Б В.2.7-119-2003 (марка II, нижние слои)	не более 10	–	1,5	–	–	не менее 0,6

Асфальтобетон, подобно большинству других пористых строительных материалов, разрушается главным образом при длительном или периодическом увлажнении, а также в результате попеременного замораживания и оттаивания.

Значение водонасыщения (рис. 3) для асфальтобетона с известняком с ОМП значительно ниже, чем для асфальтобетонов на граните, что свидетельствует о высокой устойчивости структуры асфальтобетона с известняком с ОМП при длительном воздействии агрессивной среды (воды).

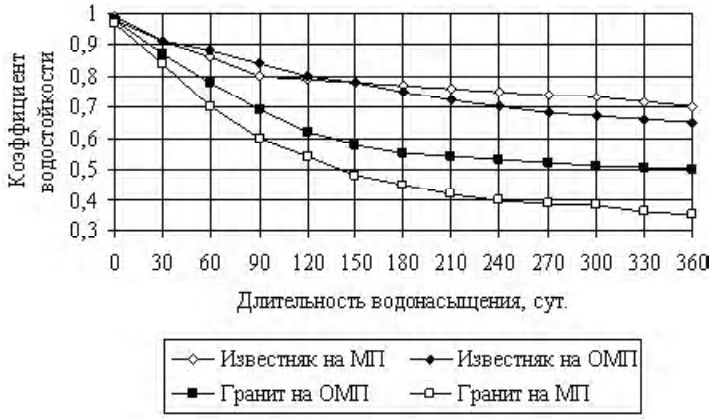


Рисунок 3 – Длительная водостойкость асфальтобетона типа Б на минеральных порошках.

Морозостойкость (коэффициент морозостойкости) (рис. 4) асфальтобетона с минеральной частью из известняка с ОМП оказались, также как и длительная водостойкость, выше, чем асфальтобетона с гранитным минеральным материалом. Для асфальтобетона на извести потеря прочности через 10 циклов замораживания-оттаивания составляет 14 %, а для асфальтобетона на граните – 10–12 %. Через 50 циклов – 31–35 и 38–42 % соответственно.

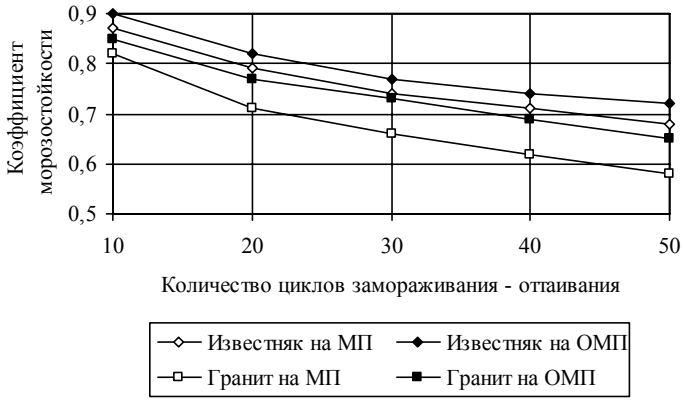


Рисунок 4 – Коэффициент морозостойкости асфальтобетона типа Б на различных минеральных порошках.

Результаты исследований характеризуют более высокую коррозионную устойчивость битумоминерального материала с использованием ОМП и позволяют прогнозировать хорошую сопротивляемость асфальтобетона агрессивным воздействиям водно-тепловых режимов в покрытии автомобильных дорог.

Апробация результатов научных исследований осуществлялась при устройстве экспериментального дорожного покрытия по ул. Малютина в г. Антрацит. Двухлетние наблюдения за опытным участком покрытия подтвердили его высокое качество, не уступающее (визуально) традиционному, а по физико-механическим показателям превосходящее аналог.

Экономический эффект от утилизации осадка сточных вод при производстве асфальтобетона составляет 17,42 грн. / т.

ВЫВОДЫ

1. Теоретически и экспериментально обоснована возможность использования техногенного отхода – депонированных осадков сточных вод, количество которых в Украине оценивается в 0,5...1,0 млрд т, в качестве порошкового компонента асфальтобетонов.

2. Установлено, что органо-минеральный порошок из осадков сточных вод представляет собой соединение алюмосиликатных минералов (до 80 %) с органическим гумино-лигнинным комплексом (до 20 %), связанных между собой прочными хемосорбционными связями, имеющий развитую сорбционную поверхность за счет слоистого строения минеральной части и пористости органогенного вещества. Наличие в сорбированном состоянии на поверхности частиц тяжелых металлов обусловливает образование основных потенциальных центров, способных к активному взаимодействию с анионактивными компонентами органического вяжущего.

3. Методом конической пластометрии показано, что органо-минеральный порошок из ОСВ оказывает на битум значительно большее структурирующее влияние, чем минеральные порошки из золы и кварцевого песка, что объясняется более интенсивным его взаимодействием с битумом, благодаря структуре и свойствам его поверхности.

4. Асфальтобетон с органо-минеральным порошком характеризуется высокими физико-механическими характеристиками (ОМП 6 %; R_{20} = 7,4 МПа, R_{50} = 3,0 МПа, а МП 6 %; R_{20} = 7,5 МПа, R_{50} = 2,2 МПа), почти не уступающими асфальтобетонам на традиционном минеральном порошке и соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-119-2003.

5. Установлено, что введение ОМП в асфальтобетонную смесь приводит к увеличению механической прочности асфальтобетона при температурах 20 и 50 °С с одновременным снижением прочности при 0 °С (повышение упруго-пластического состояния), что свидетельствует о способности частиц ОМП взаимодействовать с битумом без обеднения его пленок низкомолекулярными фракциями, и

должно положительно отразиться на сдвигоустойчивости такого асфальтобетона при высоких летних температурах и трещиностойкости зимой.

6. В результате прочного сцепления адсорбционной пленки вяжущего с органо-минеральным порошком и поверхностью заполнителя, возникающего из-за протекающих на поверхности раздела хемосорбционных процессов, увеличивается длительная водостойкость и морозостойкость асфальтобетона, что позволяет прогнозировать высокую его сопротивляемость агрессивным воздействиям воды и отрицательных температур в покрытии автодорог.

7. Апробация результатов теоретических и лабораторных исследований в промышленных условиях с контролем качества экспериментального дорожного покрытия, а также расчет экономического эффекта от опытного внедрения асфальтобетонной смеси с использованием органо-минерального порошка из осадков сточных вод подтверждают его высокую техническую и экономическую (17,42 грн. / т) эффективность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О целесообразности использования техногенного сырья для производства строительных материалов [Текст] / В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, А. И. Бачурин, С. С. Поливцев, Рыбалко И. Ф. и др. // Вісник Одеської державної академії будівництва і архітектури. – Одеса : ОДАБА, 2007. – № 27. – С. 45–53.
2. Кинчиков, В. Качество строительства и ремонта дорожных покрытий в Белоруси [Текст] / В. Кинчиков // Строительство и недвижимость. – 1997. – № 13. – С. 37–42.
3. Ставицкий, В. Д. Асфальтобетоны, улучшенные осадком городских сточных вод [Текст] / В. Д. Ставицкий, Л. А. Федоров // Городское хозяйство. – 2006. – № 10. – С. 12–15.
4. Новак, В. Применение городских осадков сточных вод при выпуске асфальтобетонных смесей [Текст] / В. Новак // Строительство и недвижимость. – 2009. – № 2. – С. 8–11.
5. Бреус, Р. В. Зниження об'ємів накопичених відходів водоочищення – осадів стічних вод, шляхом їх утилізації в асфальтобетон [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Р. В. Бреус ; Український науково-дослідний інститут екологічних проблем. – Харків, 2007. – 21 с.
6. Исследование асфальтового вяжущего с минеральным и органо-минеральным порошком [Текст] / Г. Я. Дрозд, В. В. Рогулин, И. И. Бизирка, Джаафар Елаллак // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». – Луцьк, 2012. – № 36. – С. 104–108.
7. ДСТУ Б.В.2.7-121-2003. Будівельні матеріали. Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей. Технічні умови [Текст]. – На заміну ГОСТ 16557-78 ; чинні від 1 липня 2003 р. – К. : Держбуд України, 2003. – 16 с.

Получено 16.12.2013

І. І. БІЗІРКА [a], Г. Я. ДРОЗД [b]

АСФАЛЬТОБЕТОН З ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКУ З ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

[a] Луганський національний аграрний університет, [b] Донбаський державний технічний університет

Дослідженнями встановлено, що органо-мінеральний порошок (ОМП) з осадів стічних вод (ОСВ) робить на бітум значно більший структуруючий вплив, ніж порошки із золи і кварцового піску, що пояснюється більш інтенсивною взаємодією поверхні ОМП з бітумом, завдяки структурі і властивостям його поверхні. Використання ОМП дозволяє отримати асфальтобетон з високими фізико-механічними характеристиками, які не поступаються характеристикам асфальтобетону на вапняковому мінеральному порошку, що підтверджує його активну взаємодію з бітумом. В результаті міцного зчеплення адсорбційної плівки в'яжучого з ОМП і поверхнею заповнювача, яка виникає через процеси, що протікають на поверхні розділу хемосорбційних процесів, збільшується тривала водостійкість і морозостійкість асфальтобетонних зразків, що дозволяє прогнозувати хорошу опірність асфальтобетону агресивним діям води і одночасній дії води і негативних температур в покритті автомобільних доріг.

бітум, осад стічних вод, мінеральний порошок, утилізація, сировинна база, асфальтобетон

IRINA BIZIRKA [a], GENNADIY DROZD [b]

ASPHALT-CONCRETE IS WITH THE USE OF ORGANIC MINERAL POWDER FROM PRECIPITATIONS OF FLOW WATERS

[a] Lugansk National Agrarian University, [b] Donbas State Technical University

It has been found out by researches, that organic-mineral powder (OMP) from precipitations of flow waters (OSV) has influence on a bitumen considerably anymore structure, what powders from an ash and quartz sand which is explained more intensive co-operating of surface of OMP with a bitumen, due to a structure and properties of his surface. The use of OMP allows to get asphalt concrete with high physical and chemical descriptions, which do not yield to descriptions of asphalt concrete on limestone mineral powder which confirms him active co-operating with a bitumen. As a result of the strong coupling of adsorption tape astringent with OMP and surface of filler, that arise up from those which flow on the surface of section of chemisorptions processes, water firmness and frost-resistance of asphalt concrete standards are increased, that allows to forecast good resistance of asphalt concrete by the aggressive actions of water and simultaneous action of water and negative temperatures in coverage of highways.

bitumen, sediment of flow waters, mineral powder, utilization, source of raw materials, asphalt concrete

Бізірка Ірина Іванівна – аспірант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Луганського національного аграрного університету. Наукові інтереси: отримання довговічних дорожніх асфальтових бетонів на основі техногенної сировини – осадів стічних вод.

Дрозд Геннадій Якович – доктор технічних наук, професор кафедри міського будівництва і господарства Донбаського державного технічного університету. Наукові інтереси: надійність інженерних комунікацій і екологічна безпека території.

Бизирка Ирина Ивановна – аспирант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Луганского национального аграрного университету. Научные интересы: получение долговечных дорожных асфальтовых бетонов на основе техногенного сырья – осадков сточных вод.

Дрозд Геннадий Яковлевич – доктор технических наук, профессор кафедры городского строительства и хозяйства Донбасского государственного технического университета. Научные интересы: надежность инженерных коммуникаций и экологическая безопасность территории.

Bizirka Irina – post-graduate student, Highways and Air fields Department, Lugansk National Agrarian University. Scientific interests: technological and long life road concretes for building on the basis of technogenous raw material – precipitations of sewages.

Drozd Gennadiy – DSc (Eng.), Professor, City Building and Economy Department, Donbas National Technical University. Scientific interests: reliability of engineering communications and ecological safety of territory.

УДК 625.855.3

Е. А. РОМАСЮК
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСФАЛЬТОВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Экспериментально доказано, что комплексная модификация микроструктуры этиленглицидилакрилатом марки Elvaloy-AM, бутадиен-метилстирольным каучуком СКМС-30, термоэластопластом типа SBS марки Kraton D 1101 позволила улучшить основные физические свойства и деформационно-прочностные характеристики асфальтовяжущих веществ, благодаря чему предел прочности при сжатии повысился в 1,1–1,9 раз. Установлено, что оптимальная концентрация битума в асфальтовяжущих находится в пределах от 13–14 до 15–16 % и зависит от вязкости битума или битумополимерного вяжущего, а также от степени структурирования минеральным порошком органического вяжущего. Показано, что водонасыщение образцов асфальтовяжущих резко снижается при содержании битума близком к оптимальному, а водостойкость при длительном водонасыщении имеет значения близкие к 1.

битум, минеральный порошок, асфальтовяжущее вещество, модификатор, механоактивация, плотность, прочность, водонасыщение

ВВЕДЕНИЕ

Существенного повышения долговечности асфальтобетонных покрытий в условиях интенсивного грузонапряженного состояния и при воздействии агрессивных факторов окружающей среды возможно добиться путем создания структуры асфальтобетона, которая сочетает наиболее плотное взаиморасположение рационально подобранных частиц минеральных материалов, а также непрерывную пространственную сетку органического вяжущего, обладающего высокими адгезионно-когезионными показателями при минимальной толщине асфальтовяжущего вещества [1, 2].

Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные научными школами под руководством П. А. Ребиндера, И. А. Рыбьева, Л. Б. Гезенцвея, Н. В. Горелышева, Г. К. Сюньи, И. В. Королева, Л. М. Гохмана, В. А. Золотарева, В. И. Братчуна, В. В. Мозгового и др. [1–14], свидетельствуют о том, что наибольший вклад в структурно-механические свойства бетонов на органических вяжущих вносит асфальто- или дегтевяжущее вещество. Известно, что важнейшей составляющей структуры асфальтобетона является контактная зона, зона взаимодействия органического вяжущего с поверхностью минеральных материалов. Это обусловлено тем, что в процессе приготовления асфальтобетонных смесей на поверхности минеральных зерен формируются структурированные адсорбционно-сольватные слои органического вяжущего, свойства которых, такие как адгезия, когезия, вязкость, пластичность, изменяются по мере удаления от поверхности минеральных частиц и зависят от химико-минералогического состава поверхностных слоев минеральных частиц, текстуры и структуры, удельной поверхности минеральных компонентов, вязкости и состава органических вяжущих [1–12].

Следовательно, изучение способов повышения эксплуатационных свойств асфальтобетона модификацией его микроструктуры является одной из приоритетных задач в решении проблемы повышения долговечности асфальтобетонных покрытий.

© Е. А. Ромасюк, 2014

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Экспериментальное изучение влияния комплексной модификации микроструктуры полимерными добавками на физические и деформационно-прочностные свойства асфальтовяжущего с установлением оптимальной концентрации битума, обеспечивающей повышенную плотность и прочность асфальтовяжущего вещества.

НАУЧНАЯ ГИПОТЕЗА ИССЛЕДОВАНИЯ

Взаимодействие минеральных материалов и органических вяжущих является важнейшим элементом структурообразования в асфальто- и дегтебетонах, т. к. оно, при прочих равных условиях, определяет их прочность и деформативность при эксплуатационных температурах, а также их способность противостоять изменяющемуся влажностному режиму и старению [8, 9, 11]. С целью повышения энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз в композиционных строительных материалах, таких как асфальтобетон, поверхность минеральных материалов подвергают активации, а органическое вяжущее модифицируют различными добавками, в частности полимерами [1, 10, 12].

Установлено, что наиболее эффективным способом активации поверхности минеральных материалов асфальтобетона является механохимический (интенсивное диспергирование минерального материала, в среде ПАВ, олигомеров, органических вяжущих совместно с ПАВ, полимеров) [1, 12, 13]. При механохимической активации возникают реакционно-способные новые поверхности минеральных материалов и радикалы-сорбенты, что приводит к созданию на минеральных частицах первичного контактного слоя высокоструктурированного органического вяжущего, изменяющего свойства прежде всего минерального порошка и получаемых с его использованием асфальтобетонов повышенной долговечности [12].

В работах [1, 8, 10–15] показано, что модификация поверхности МП полимерами или олигомерами приводит к максимальному её сродству с битумополимерным вяжущим, что обеспечивает полное смачивание ее битумополимерными вяжущими (коэффициент растекания стремится к нулю). Происходит максимальное сближение битумополимерного вяжущего и олеофильной поверхности минерального порошка (расстояние менее $5 \cdot 10^{-10}$ м), на котором могут проявиться все виды межмолекулярных взаимодействий [1, 10–12].

Оптимальная концентрация активатора на поверхности МП считается оптимальной, когда адгезия его к поверхности частиц МП максимальна. Ее, как правило, целесообразно определять эмпирически, путем построения зависимости

$$R_{сж} = f(C), \tag{1}$$

где $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии бетона, МПа;
C – концентрация полимерного активатора на поверхности МП, %, как это показано в работах [1, 10–12].

Активация поверхности минерального порошка полимерами (механоактивация или активация из раствора углеводородов) должна привести к формированию на поверхности структурно-упрочненного слоя полимера, который повысит адгезию битумополимерного вяжущего к поверхности минерального порошка вследствие увеличения количества контактов сегментов надмолекулярных образований полимерной добавки с активными центрами олеофильной поверхности. Это должно создать прочную и эластичную пространственную матрицу асфальтовяжущего и, следовательно, асфальтобетона с высокими адгезионно-когезионными показателями [1, 10].

В свою очередь, необходимым условием эффективного влияния полимера на асфальтобетон является совместимость всех компонентов, которая определяется прежде всего способностью полимера диспергироваться в вяжущем до надмолекулярного уровня. Только при этом условии можно получить существенное улучшение структуры и свойств органических вяжущих (этому благоприятствует близость параметров растворимости полимера и компонентов дисперсионной среды вяжущего) [12, 14, 15]. Такими полимерами являются: каучуки, например бутадиенметилстирольный СКМС-30, термоэластопласт марки Kraton D 1101, реакционно-способный термопласт марки Elvaloy-AM, полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и др., т. к. параметры растворимости данных полимеров и масел битума достаточно близки ($\delta_{полимера}$ (15,5–17,0) $\approx$ $\delta_{масел}$ (16)) [12, 15].

Большинство исследований показывают, что данные полимерные добавки способны образовать термофлуктуационную пространственную сетку в битумополимерном вяжущем, благодаря чему

повышается эластичность, расширяется интервал пластичности модифицированных вяжущих, значительно повышается их адгезия к поверхности минеральных материалов [1, 7, 10].

Таким образом, основываясь на результатах исследований [1, 7, 8, 10–14], можно предположить, что модификация «объемного» и «структурированного» битума полимерными добавками (термоэластопластом марки SBS Kraton, терполимером Elvaloy-AM, бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30), а также интенсификация процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз «битумополимерное вяжущее (БПВ) – минеральный порошок», механоактивирование МП растворами полимеров, в частности СКМС-30 или Elvaloy-AM, позволит значительно повысить физико-механические свойства асфальтовяжущих, а следовательно, и асфальтобетонов.

Объекты исследования:

1) битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90 с пенетрацией 70 (0,1 мм), температурой размягчения 49 °С, температурой хрупкости минус 15 °С.

2) битумы, модифицированные полимерами (БМП):

– комплексной добавкой в составе 2 % бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 + 30 % технической серы;

– 3 % термоэластопласта типа SBS марки Kraton D 1101;

– 2 % терполимера – этиленглицидилакрилат марки Elvaloy-AM концерна США «DUPON» + 0,2 % полифосфорной кислоты (ПФК).

3) минеральный порошок – измельченный мрамор (кальцит) с размером частиц менее 0,071 мм, содержание $CaCO_3$ – 99 %; удельная поверхность – 410 м^2/кг; истинная плотность – 2 710 кг/м^2; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1 885 кг/м^3; пустотность – 30,5 %; битумоемкость – 50 %.

Для механоактивации минерального порошка использовался СКМС-30 и Elvaloy-AM, растворенный в очищенном бензине марки Б-70 «Калоша». Концентрация СКМС-30 на поверхности МП составила 0,5 % [1, 10]. Концентрация этиленглицидилакрилата была определена с использованием экспериментально-статистического моделирования и составила 0,5–0,7 % [1].

Физико-механические свойства асфальтовяжущих определялись на образцах-цилиндрах, приготовленных по методике ГОСТ 12784-78 «Порошок минеральный для асфальтобетонных смесей. Методы испытаний». Температура приготовления асфальтовяжущих составила 150 °С (температура нагрева неактивированных МП – 150–160 °С, активированных – 150 °С, температура нагрева битума – 140–150 °С).

Цилиндрические образцы асфальтовяжущего изготавливались в форме диаметром 25 мм под давлением 10 МПа. Количество смеси асфальтовяжущего для приготовления одного образца составило в среднем 27,4 г.

Были приготовлены системы асфальтовяжущих при различном содержании органического вяжущего: 10, 12, 14, 16, 18 %.

Исходя из полученных значений средней плотности и предела прочности при сжатии при 0 °С для каждой системы асфальтовяжущих (рис. 1), можно условно выделить три характерных участка.

Первый участок (содержание битума до 12–14 %) характеризуется наименьшими значениями средней плотности и прочности. Это свидетельствует о том, что при концентрации органического вяжущего ниже оптимального значения в системе «МП – органическое вяжущее» появляется воздушная фаза (растёт количество пор), система находится в области сыпучих тел [6]. Наличие большого количества пор способствует концентрации внутренних напряжений в наиболее слабых местах структуры материала, что приводит к снижению прочности [16].

Второй участок характеризуется наибольшими значениями плотности и прочности. Структура асфальтовяжущего становится наиболее плотной, количество пор минимально [6]. В данном случае наибольшая часть битума переходит в структурированное состояние; возможны хемосорбционные процессы между асфальтогеновыми кислотами битума и катионами кальция МП [12]. Расстояние между отдельными частицами становится меньше, чем сумма толщин структурированных оболочек двух соседних частиц. Свойства системы определяются энергией взаимодействия адсорбционно-сольватных слоёв органического вяжущего на поверхности МП, формируется прочная пространственная матрица асфальтовяжущего, что приводит к повышению плотности и прочности [6, 14].

Третий участок характеризуется постепенным снижением показателей, что вызвано повышенным содержанием органического вяжущего. В данном случае суспензия МП в органическом вяжущем является свободнодисперсной и свойства асфальтовяжущего определяются только свойствами объёмного битума [14].

Анализируя полученные графики, можно отметить рост плотности и прочности для модифицированных асфальтовяжущих. В случае модифицирования битума полимером типа SBS прочность

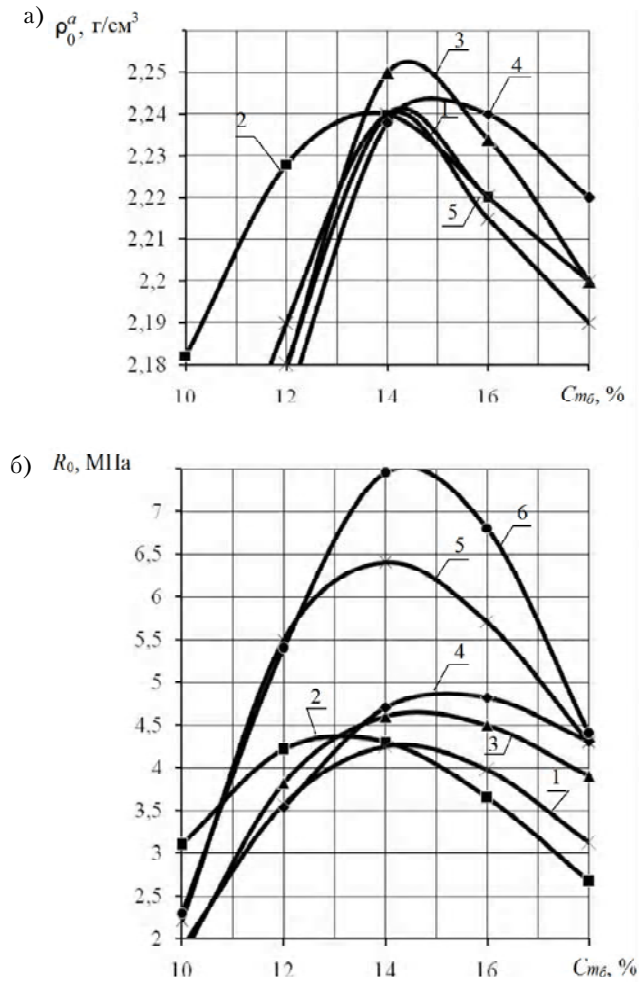


Рисунок 1 – Средняя плотность (а) и предел прочности при сжатии образцов асфальтовяжущих при 0 °С (R_0) (б) в зависимости от содержания битума: 1 – БНД 60/90 + МП; 2 – БНД 60/90 + МП, активированный 0,5 % СКМС-30; 3 – БПВ (БНД 60/90, $П_{25}$ = 70,0×0,1 мм, модифицированный 3 % SBS Kraton D 1101) + МП; 4 – БПВ (БНД 60/90, $П_{25}$ = 70,0×0,1 мм, модифицированный 2 % СКМС-30 + 30 % тех. серы) + МП, активированный 0,5 % СКМС-30; 5 – БНД 60/90 + МП, активированный 0,7 % Elvaloy-AM; 6 – БПВ 60/90 (БНД 60/90, $П_{25}$ = 70,0×0,1 мм, модифицированный 2 % этиленглицидилакрилата) + МП, активированный 0,5 % Elvaloy-AM.

растет (в 1,1 раза), предположительно, благодаря повышению когезионной прочности и эластичности модифицированного вяжущего, вследствие формирования локальных и объемных структур из надмолекулярных образований полимера [7].

При комплексной модификации микроструктуры, и прежде всего этиленглицидилакрилатом, достигается наибольшая прочность рассматриваемых асфальтовяжущих. Это можно объяснить тем, что при механоактивации поверхности МП этиленглицидилакрилатом происходит формирование на поверхности мраморного порошка структурно-упрочненного слоя из надмолекулярных образований терполимера, что способствует повышению адгезии битумополимерного вяжущего к поверхности МП, вследствие увеличения количества контактов сегментов надмолекулярных образований этиленглицидилакрилата с активными центрами олиофильной поверхности, аутогезии макромолекул терполимера [1, 10, 12]. Кроме этого, модификация битума этиленглицидилакрилатом приводит к повышению смачиваемости поверхности МП, а следовательно, и сорбции компонентов на поверхности порошка [12]. Благодаря этому формируется достаточно прочная и эластичная матрица с высокой адгезией и когезией, что и способствует повышению прочности при 0 °С модифицированного асфальтовяжущего в 1,8–1,9 раз, по сравнению с немодифицированным. Для системы «битум, модифицированный СКМС-30 + техническая сера + МП, активированный СКМС-30» прочность при сжатии асфальтовяжущего повышается в 1,1–1,2 раза.

Кроме того, полученные значения подтвердили, что механоактивация МП полимером, в частности каучуком СКМС-30, позволяет улучшить смачивание битумом минеральных зерен [1], о чем свидетельствует значение оптимального содержания битума для системы «БНД 60/90 + МП, активированный 0,5 % СКМС-30» 13,0–13,5 % против 14 %. Увеличение концентрации битума (до 15–16 %) для системы «битум, модифицированный СКМС-30 + техническая сера + МП, активированный СКМС-30» вызвано, вероятно, сильным структурирующим воздействием каучука и технической серы. В результате модификации в битумополимерсерном вяжущем формируется трехмерная сопряженная сетка, узлами которой являются асфальтены, химически связанная сера, кристаллы и коллоидно-диспергированная сера, что приводит к повышению вязкости системы и увеличению содержания вяжущего [10].

На рис. 2 приведены значения водонасыщения (W) и а) и водостойкости при длительном водонасыщении ($K_{вд}$) (15 суток) образцов асфальтовяжущих.

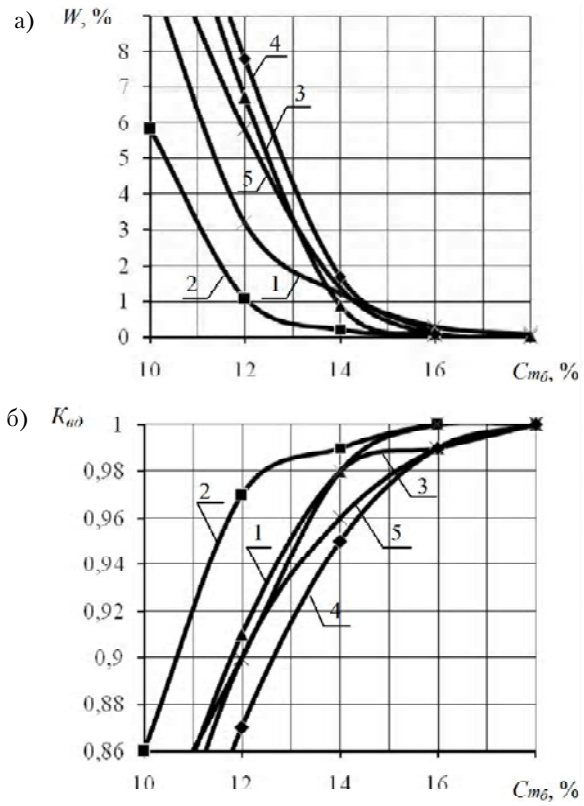


Рисунок 2 – Зависимость водонасыщения (W) (а) и водостойкости при длительном водонасыщении ($K_{вд}$) (15 суток) (б) образцов асфальтовяжущих в зависимости от содержания битума: 1 – БНД 60/90 + МП; 2 – БНД 60/90 + МП, активированный 0,5 % СКМС-30; 3 – БПВ (БНД 60/90, $П_{25}$ = 70,0×0,1 мм, модифицированный 3 % SBS Kraton D 1101) + МП; 4 – БПВ (БНД 60/90, $П_{25}$ = 70,0×0,1 мм, модифицированный 2 % СКМС-30 + 30 % тех. серы) + МП, активированный 0,5 % СКМС-30; 5 – БНД 60/90 + МП, активированный 0,7 % этиленглицидилакрилата.

Характерно, что при малом содержании битума (до 12–14 %) водонасыщение имеет наибольшие значения (рис. 2, а) для каждой из систем асфальтовяжущих. Вероятно, при повышенном содержании МП поверхность образцов становится рыхлой и пористой, что способствует более интенсивному проникновению воды в структуру материала. При больших концентрациях битума (более 14 %) водонасыщение снижается практически до нуля, а водостойкость при длительном водонасыщении имеет значения близкие к 1. Это свидетельствует о том, что битума достаточно для закрытия всех пор на поверхности образца, что не дает водной среде проникнуть внутрь структуры материала.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказано, что комплексная модификация микроструктуры этиленглицидилакрилатом Elvaloy-AM, бутадиен-метилстирольным каучуком СКМС-30, термоэластопластом Kraton

D 1101 позволяет улучшить основные физические и деформационно-прочностные свойства асфальтовяжущих, благодаря чему предел прочности при сжатии повышается в 1,1–1,9 раз. Установлено, что оптимальная концентрация битума в асфальтовяжущих находится в пределах от 13–14 до 15–16 % и зависит от вязкости битума или битумополимерного вяжущего, а также от степени структурированности минеральным порошком органического вяжущего. Показано, что степень водонасыщения образцов асфальтовяжущих резко снижается при содержании битума близком к оптимальному, а водостойкость при длительном водонасыщении имеет значения близкие к 1. Таким образом, полученные результаты дают возможность утверждать, что и асфальтобетоны, содержащие в своем составе асфальтовяжущие с комплексно-модифицированной микроструктурой, будут иметь прочную и эластичную пространственную матрицу, что положительно скажется на их долговечности по сравнению с обычными немодифицированными бетонами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретико-экспериментальные принципы получения дорожных бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности с комплексно-модифицированной структурой [Текст] / [В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Е. Э. Самойлова и др.] // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка : ДонНАБА, 2012. – Випуск 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 25–40.
2. Рыбьев, И. А. Строительные материалы на основе органических вяжущих веществ [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1978. – 309 с.
3. Ладыгин, Б. И. Прочность и долговечность асфальтобетонов [Текст] / Б. И. Ладыгин, И. К. Яцевич. – Минск : Наука и техника, 1972. – 288 с.
4. Королев, И. В. Дорожный теплый асфальтобетон [Текст] / И. В. Королев. – К. : Вища школа, 1977. – 155 с.
5. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Вища школа, 1977. – 116 с.
6. Дорожный асфальтобетон [Текст] / Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горелышев, А. М. Богуславский, И. В. Королев. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
7. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.
8. Гезенцвей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов [Текст] / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Стройиздат, 1971. – 225 с.
9. Горелышев, Н. В. Взаимодействие битума и минерального порошка в асфальтовом бетоне [Текст] / Н. В. Горелышев // Труды МАДИ. – М., 1955. – Вып. 10. – С. 20–23.
10. Литые асфальтобетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, Н. А. Столярова, В. Л. Беспалов, И. Ф. Рыбалко // Вісті АДІ ДонНТУ. – Горлівка, 2007. – № 1(4). – С. 143–146.
11. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка, 2003. – Вип. 2003-1(38). – С. 3–8.
12. Самойлова, Е. Э. Дорожные асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой с использованием реакционно-способного термопласта Элвалой АМ [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05 / Е. Э. Самойлова. – Макеевка, 2007. – 171 с.
13. Маркина, Г. Я. Использование полимеров для модификации минеральных порошков [Текст] / Г. Я. Маркина / Труды СоюздорНИИ : Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных порошков. – М., 1978. – С. 100–108.
14. Рыбалко, И. Ф. Минеральный порошок из шлама нейтрализации травильных растворов [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05 / И. Ф. Рыбалко. – Макеевка, 1998. – 137 с.
15. Тагер, Л. А. Физико-химия полимеров [Текст] / Л. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
16. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая шк., 1969. – 399 с.

Получено 02.12.2013

Є. О. РОМАСЮК

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ДЕФОРМАЦІЙНО-МІЦНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНО-МОДИФІКОВАНИХ АСФАЛЬТОВЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Експериментально доведено, що комплексна модифікація мікроструктури етиленгліцидилакрилатом марки Elvaloy-AM, бутадієн-метилстирольним каучуком СКМС-30, термоеластопластом типу SBS

марки Kraton D 1101 дозволила поліпшити основні фізичні властивості і деформаційно-міцнісні характеристики асфальтовяжучих речовин, завдяки чому межа міцності при стисненні підвищилася в 1,1–1,9 разів. Встановлено, що оптимальна концентрація бітуму в асфальтовяжучих знаходиться в межах від 13–14 до 15–16 % і залежить від в'язкості бітуму або бітумо-полімерного в'яжучого, а також від ступеня структурованості мінеральним порошком органічного в'яжучого. Показано, що ступінь водонасичення зразків асфальтовяжучих різко знижується при концентрації бітуму близької до оптимальної, а водостійкість при тривалому водонасиченні має значення близькі до 1.
бітум, мінеральний порошок, асфальтов'яжуча речовина, модифікатор, механоактивація, щільність, міцність, водонасичення

EUGENIY ROMASYUK

PHYSICAL PROPERTIES AND DEFORMATION AND STRENGTH CHARACTERISTICS COMPLEX-MODIFIED SUBSTANCES OF ASFALT-BINDERS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It is experimentally proved that the complex modification of the microstructure ethylene-glycine-acrylate brand Elvaloy-AM, methyl-styrene butadiene rubber SKMS-30, thermoplastic elastomer type SBS brand Kraton D 1101 has improved the main physical properties and deformation and strength characteristics of asfalt-binders substances, so that tensile strength compression increased by 1,1–1,9 times. It was established that the optimal concentration bitumen of asfalt-binders ranges from 13–14 to 15–16 %, depending on the viscosity of the bitumen or bitumen-polymer binder and the degree of structuring of organic mineral powder binder. Show-but that the degree of water saturation asfalt-binders sharply reduced when the concentration of bitumen close to optimal, and the waterproof prolonged water saturation value is close to 1.
bitumen, a mineral powder, asfalt-binders, the modifier, mechanical activation, closeness, durability, water satiation

Ромасюк Євген Олександрович – аспірант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: отримання довговічних дорожніх асфальтобетонів з використанням модифікованих органічних в'яжучих і комплексного модифікування мікроструктури асфальтобетонів.

Ромасюк Евгений Александрович – аспирант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение долговечных дорожных асфальтобетонов с использованием модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры асфальтобетонов.

Romasyuk Eugeniy – post-graduate student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technological and long life road concretes for building of flexible pavement layers on the basis of modification of organic binders and complex modification of microstructure of asphalt.

УДК 625.855.3

В. Л. БЕСПАЛОВ [a], В. И. БРАТЧУН [a], АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР [a], М. К. ПАКТЕР [a], Л. В. СТОЛЯРОВА [b]

[a] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [b] Частное предприятие «Лакет»

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АСФАЛЬТОБЕТОНА С КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ МИКРО-, МЕЗО- И МАКРОСТРУКТУРОЙ

Выполнено комплексное модифицирование мелкозернистого асфальтобетона типа Б: битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90 ($П_{25}$ = 74 град.) модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно активированы этиленглицидилакрилатом. Установлено, что при массовой концентрации на поверхности минеральных материалов асфальтополимербетона 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата на зависимости предел прочности при сжатии при 20 и 50 °С наблюдается явно выраженный экстремум (максимум). Приготовленная для укладки комплексно-модифицированная этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетонная смесь должна иметь температуру 140...155 °С. Уплотнение модифицированных асфальтобетонных смесей следует вести в интервале температур 70...140 °С. Процесс уплотнения модифицированных асфальтобетонных смесей менее энергоемкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б В.2.7-119:2011); средний расход энергии на приращение единицы средней плотности модифицированных асфальтобетонных смесей при 110 и 120 °С составляет 0,79 и 0,81 Дж·м^3/кг, а для традиционных горячих асфальтобетонных смесей 1,27 Дж·м^3/кг. Комплексно-модифицированный этиленглицидилакрилатом асфальтобетон характеризуется высокой средней плотностью (ρ_0 = 2 453 кг/м^3) и длительной водостойкостью ($К_{вд}$ = 1,0), незначительной температурной чувствительностью механических свойств в интервале температур 0...75 °С, $К_т$ = 7,9, пределом прочности при сжатии при 75 °С, R_{75} = 1,1 МПа, высоким значением устойчивости по Маршаллу при 60 °С, Р = 30 кН.

комплексно-модифицированная этиленглицидилакрилатом асфальтобетонная смесь, уплотняемость модифицированных асфальтобетонных смесей, физико-механические свойства модифицированного асфальтобетона

Одним из эффективных способов повышения долговечности дорожных асфальтобетонов является комплексное модифицирование структуры асфальтобетона поверхностной активацией минеральных материалов этиленглицидилакрилатом, а нефтяного дорожного битума этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.) [1, 2, 3]. В это же время оптимальная концентрация этиленглицидилакрилата на поверхности минеральных материалов является не установленной. В связи с этим не изучены для таких систем температурные режимы укладки и уплотняемости комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей и физико-механические свойства модифицированного асфальтобетона.

В настоящей работе осуществлена комплексная модификация мелкозернистого асфальтобетона типа Б, который широко используется для устройства покрытий нежестких дорожных одежд во всех странах мира. Битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90 модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.).

Как следует из данных рис. 1, оптимальная концентрация этиленглицидилакрилата на поверхности минеральных материалов составляет 0,7 %; аналогичная закономерность получена для зависимости R_{20} = f (Cm).

Это подтверждает известные закономерности структурообразования комплексно-модифицированного этиленглицидилакрилатом композиционного полидисперсного асфальтобетона [4–6]. При

© В. Л. Беспалов, В. И. Братчун, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар, М. К. Пактер, Л. В. Столярова, 2014

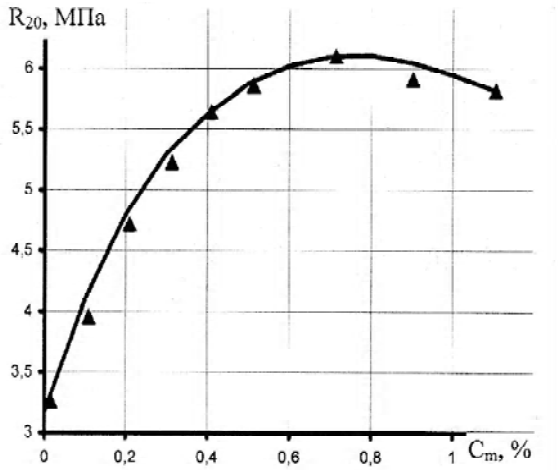
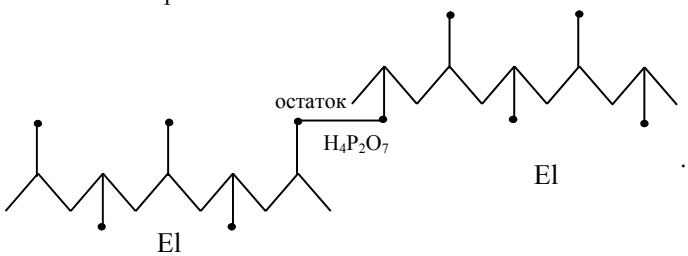


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии модифицированного асфальтобетона при 20 °С (R_{20}) от массовой концентрации на поверхности минеральных материалов этиленглицидилакрилата (C_m).

массовой концентрации этиленглицидилакрилата 0,7 % мас. на поверхности минеральных материалов формируется оптимально структурированный слой из макромолекул этиленглицидилакрилата, который обеспечивает весь комплекс процессов, происходящих при взаимодействии на поверхности раздела фаз «минеральный материал – этиленглицидилакрилат», «модифицированная поверхность минеральных материалов этиленглицидилакрилатом – нефтяной дорожный битум, модифицированный этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105». При оптимальной концентрации этиленглицидилакрилата формируется непрерывная адсорбционно-сольватная пленка терполимера на поверхности минеральных материалов толщиной 40...60 нм под действием адсорбционных процессов и химического взаимодействия глицидиловых групп Элвалоя АМ и гидроксильных групп, а при взаимодействии поверхности известнякового минерального порошка с Элвалоем АМ происходят донорно-акцепторные взаимодействия, так как ионы кальция на поверхности минерального порошка имеют свободные орбитали, а этиленглицидилакрилат содержит атомы кислорода с неподеленной парой электронов [7].

Олеофильный структурно-упрочненный слой этиленглицидилакрилата при массовой концентрации 0,7 % обеспечивает молекулярное сродство с битумополимерным вяжущим. При этом на поверхности раздела «минеральные материалы, поверхностно активированные этиленглицидилакрилатом – этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота», содержащиеся в модифицированном битуме, возможно образование сетчатых структур по схеме (1), что определяет монолитность и изотропность модифицированного асфальтобетона.



(1)

В дальнейших исследованиях изучались технологические свойства модифицированных асфальтобетонных смесей и физико-механические свойства асфальтополимербетона состава: минеральная часть, представленная гранитным щебнем и песком, известняковым минеральным порошком, поверхностно активирована раствором в бензине этиленглицидилакрилата 0,7 % мас. к массе минеральных материалов в пересчете на сухое вещество; органическое вяжущее – нефтяной дорожный битум БНД 60/90 ($П_{25}$ = 74 градуса по шкале пенетрометра) модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комплексе с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; содержание модифицированного битума 6,1 % сверх 100 % минеральной части.

Завершающей стадией структурообразования бетонных смесей на органических вяжущих на этапе технологической переработки является укладка и уплотнение ее в конструктивных слоях дорожной

одежды. Уплотнение асфальтобетонных смесей при строительстве и ремонте нежестких дорожных одежд является фактически ключевой технологической операцией с точки зрения прочности, устойчивости, надежности и долговечности асфальтобетонных автомобильных дорог [8, 9]. Даже незначительное недоуплотнение приводит к значительному снижению прочности и долговечности асфальтобетонного покрытия.

Данные по изучению уплотняемости асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной макро-, мезо- и микроструктурой показывают, что по мере увеличения температуры смесей уплотняемость их повышается (рис. 2).

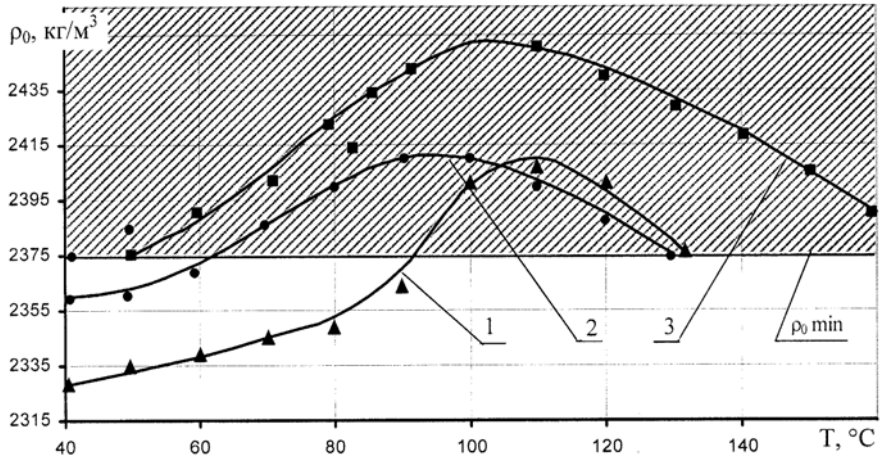


Рисунок 2 – Зависимость средней плотности мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) (ρ_0) от температуры (Т): 1 – асфальтобетонная смесь, приготовленная на битуме БНД 40/60; 2 – асфальтополимерсеробетонная смесь, в которой битум БНД 40/60 модифицирован бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 (2 % масс.) и технической серой (30 % мас.), а минеральный порошок поверхностно активирован СКМС-30 (0,5 % мас.); 3 – асфальтобетонная смесь, в которой битум БНД 60/90 модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.), минеральные материалы поверхностно активированы этиленглидицилакрилатом (0,7 % мас.).

Это обусловлено снижением вязкости органических вяжущих, которые играют роль смазки. При приложении нагрузки происходит сближение минеральных частиц, что приводит к уменьшению занимаемого объема без деформаций частиц. Диапазон температур уплотнения, который для комплексно-модифицированных бетонных смесей на модифицированном асфальтополимерсерном вяжущем веществе составляет 60...130 °С (индекс 2) и 50...150 °С для асфальтобетонной смеси, модифицированной этиленглицидилакрилатом (индекс 3), 90...130 °С для традиционной горячей асфальтобетонной смеси (индекс 1) соответствует наиболее компактному размещению частиц минерального остова.

Причем последующее перемещение минеральных частиц практически отсутствует в связи с тем, что минеральные частицы в деформирующемся монолите переходят в состояние с более прочной связью через тонкие битумные пленки между ними [10, 11].

Увеличение температуры смесей свыше оптимальных приводит к снижению когезионной прочности органических вяжущих. В этом случае минеральные частицы под действием уплотняющей нагрузки сближаются до предельно возможного расстояния, а после снятия нагрузки вследствие возникающих упругих деформаций частицы отталкиваются друг от друга (нисходящая ветвь кривой, рис. 2,), система разуплотняется. На практике это приводит к образованию волосяных трещин после прохода катка.

Следовательно, подготовленная для укладки асфальтобетонная смесь с комплексно-модифицированной структурой (индекс 3) должна иметь температуру 140...155 °С.

Уплотнение асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой необходимо вести в интервале температур 70...140 °С. Процесс уплотнения модифицированных асфальтобетонных смесей менее энергоемкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б В.2.7-119:2011), (табл. 1, рис. 3, 4).

Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности модифицированных асфальтобетонных смесей при 110 и 120 °С составляет 0,79 и 0,81 Дж·м^3/кг, а для традиционных асфальтобетонных смесей 1,27 Дж·м^3/кг (табл. 1).

Таблица 1 – Свойства асфальтобетонных смесей при уплотнении

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Работа, затраченная на уплотнение, А, Дж	Приращение средней плотности бетона, $\Delta\rho_0^б$, кг / м^3	Коэффициент уплотнения, $К_у, \frac{Дж \cdot м^3}{кг}$
1	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($П_{25}$ = 59 град.); минеральный порошок – известняковый неактивирован (температура уплотнения 110 °С)	647	509	1,27
2	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90, который модифицирован 2,0 % этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата (температура уплотнения 110 °С).	420	533	0,79
3	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90, который модифицирован 2,0 % этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % масс. этиленглицидилакрилата (температура уплотнения 120°С).	450	541	0,83
4	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90, который модифицирован 2,0 % этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % масс. этиленглицидилакрилата (температура уплотнения 150°С).	677	529	1,28

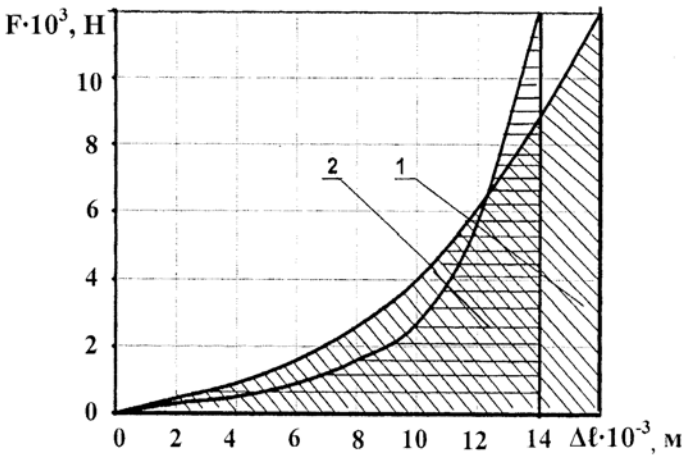


Рисунок 3 – Диаграмма уплотнения асфальтобетонной смеси типа Б, отличающейся составом: 1 – приготовлена на битуме БНД 40/60 ($П_{25}$ = 59 град.), минеральный порошок известняковый не активирован (температура уплотнения 110 °С); 2 – приготовлена на битуме БНД 60/90, который модифицирован 2,0 % этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата (температура уплотнения 110 °С).

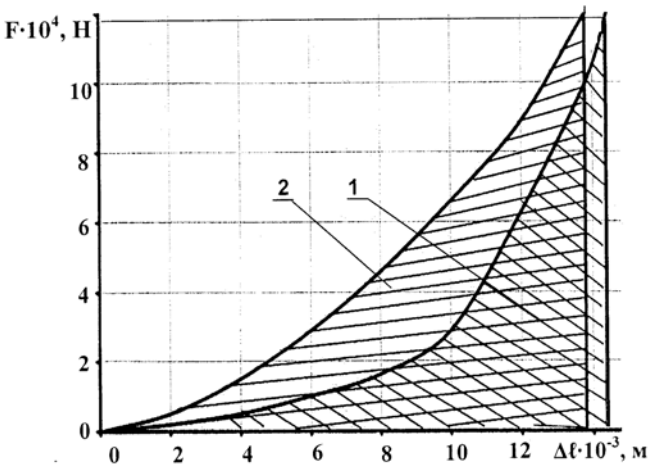


Рисунок 4 – Диаграмма уплотнения модифицированной мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б, содержащей поверхностно активированные 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата минеральные материалы и битум БНД 60/90, модифицированный 2,0 % этиленглицидилакрилата в комплексе с 0,2 % полифосфорной кислоты ПФК-105: 1 – температура уплотнения 120 °С; 2 – температура уплотнения 150 °С.

Таким образом, наиболее целесообразно исходя из минимальной энергоемкости процесса уплотнения модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтобетонных смесей уплотнение вести в температурном интервале 70–130 °С.

Более широкие температурные интервалы уплотнения и меньшая энергоемкость уплотняемости комплексно-модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтобетонных смесей, при оптимальных температурах в сравнении с традиционными горячими асфальтобетонными смесями, можно объяснить тиксотропными свойствами битумополимерного вяжущего, а также более развитыми адсорбционно-сольватными слоями битумополимерного вяжущего на поверхности минеральных материалов поверхностно активированных этиленглицидилакрилатом, которые легко сливаются при уплотняющих воздействиях.

Комплексная модификация микро-, мезо- и макроструктуры бетонных смесей на органических вяжущих позволяет значительно расширить температурные интервалы укладки и уплотнения бетонных смесей на органических вяжущих, а значит, продлить строительный сезон и увеличить дальность перевозки смесей, повысить долговечность нежестких дорожных одежд.

Рассмотрение влияния комплексной модификации микро-, мезо- и макроструктуры горячего асфальтобетона на стандартные физико-механические свойства и сравнение их с традиционными (ДСТУ БВ.2.7-119:2011), (табл. 2), показывает, что комплексно-модифицированные этиленглицидилакрилатом асфальтобетоны характеризуются более высокой средней плотностью и длительной водостойкостью, меньшей температурной чувствительностью механических свойств в диапазоне температур 0–75 °С и более высокими значениями предела прочности при сжатии в области высоких положительных температур.

Методом Маршалла определены устойчивость, условные пластичность и жесткость мелкозернистых асфальтобетонов типа Б, отличающихся видом модифицированного нефтяного дорожного битума, видом минерального порошка (МП) и активатора поверхности МП (табл. 3). Характерно, что модифицированный асфальтополимербетон с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой (состав асфальтобетона № 4) характеризуются существенно более высокими значениями устойчивости и жесткости. Это должно обеспечить высокую сдвигоустойчивость и долговременную прочность покрытий нежестких дорожных одежд на основе модифицированных асфальтобетонов в области высоких положительных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимернобитумные вяжущие и асфальтобетоны на основе битумов, модифицированных Элвалоем [Текст] / В. А. Золотарев, С. В. Ефремов, Я. И. Пыриг, С. А. Чугуенко // Вісник Харківського автомобільно-дорожнього університету : зб. наук праць / М-во освіти і науки України, ХНАДУ. – Харків, 2002. – Вип. 19. – С. 88–93.

Таблица 2 – Физико-механические свойства асфальтобетона

Показатели	Состав мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б	
	Асфальтобетонная смесь приготовлена на битуме $П_{25}$ = 59 град; известняковый минеральный порошок неактивирован	Асфальтобетонная смесь, в которой битум $П_{25}$ = 74 град, модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.); минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно активированы этиленглицидилакрилатом (0,7 % мас.)
Средняя плотность, ρ_0^a, кг / м^3	2 338	2 453
Набухание, Н, % от объема	0,6	0,0
Водонасыщение, W, % от объема	2,94	0,25
Предел прочности при сжатии, МПа, при: 0 °С 20 °С 50 °С 75 °С	 6,8 3,1 1,1 0,2	 7,8 6,1 2,3 1,1
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, $К_{вд}$	0,78	1,0
Коэффициент теплостойкости, $К_т = R_0 / R_{75}$	34	7,1

Таблица 3 – Значение показателей, характеризующих сдвигоустойчивость бетонов (тип Б) по Маршаллу (температура испытания 60 °С)

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Условная пластичность, 1/10, мм	Устойчивость, Р, Н	Условная жесткость, А, Н/мм
1	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($П_{25}$ = 59 град.); минеральный порошок – известняковый неактивирован	46	15 256	3 316
2	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битумополимерном вяжущем (битум $П_{25}$ = 59 град. с 2,0 % бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 и 30 % технической серы); минеральный порошок – известняковый поверхностно активирован 0,5 % СКМС-30	39	22 981	5 892
3	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 130/200 с 2,0 % этиленглицидилакрилата и 0,2 % ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, поверхностно активирован 2 % полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол	32	19 050	5 953
4	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90, который модифицирован 2,0 % этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата	37	30 000	8 108

2. Битумополимерные вяжущие и асфальтополимербетоны, модифицированные Элвалоем АМ в комбинации с полифосфорной кислотой [Текст] / В. И. Братчун, Е. Э. Самойлова, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : зб. наук праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2007. – Вип. 2007-1(63) : Сучасне промислове та цивільне будівництво. – С. 17–27.
3. 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 національної 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.
4. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая шк., 1969. – 399 с.
5. Дорожный асфальтобетон [Текст] / Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горелышев, А. М. Богуславский, И. В. Королёв. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
6. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Вища шк., 1977. – 115 с.
7. Химические процессы и формирование сетчатой структуры в битуме, модифицированном Элвалоем АМ в присутствии полифосфорной кислоты [Текст] / В. И. Братчун, Е. Э. Самойлова, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук праць / М-во освіти і науки України, ОДАБА. – Одеса, 2006. – Вип. 2006, том 23. – С. 4–10.
8. О закономерностях и параметрах технологических режимов уплотнения бетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар // Современные проблемы строительства : Ежегодный науч.-техн. сб. – Донецк : Донецкий ПромстройНИИпроект, 2011. – № 14. – С. 136–144.
9. Костелев М. П. Чем и как уплотнять асфальтобетон в покрытиях при смене его типа, состояния и толщины слоя [Текст] / М. П. Костелев, Д. В. Пахаренко // Каталог-справочник : Дорожная техника. – Санкт-Петербург : изд-во ООО «Славутич», 2007. – С. 70–85.
10. Золотарев, В. А. Уплотнение асфальтобетонных смесей с повышенным содержанием щебня [Текст] / В. А. Золотарев // Автомобильные дороги, 1968. – № 7. – С. 13–14.
11. Дорожный теплый асфальтобетон [Текст] / И. В. Королев, Е. Н. Агеева, В. А. Головко, Г. Р. Фоменко. – К. : Вища шк., 1981. – 200 с.

Получено 03.12.2013

В. Л. БЕСПАЛОВ [a], В. І. БРАТЧУН [a], АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР [a], М. К. ПАКТЕР [a], Л. В. СТОЛЯРОВА [b]

ПРО ТЕХНОЛОГІЧНІ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АСФАЛЬТОБЕТОНУ З КОМПЛЕКСНО-МОДИФІКОВАНОЮ МІКРО-, МЕЗО- І МАКРОСТРУКТУРОЮ

[a] Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b] Приватне підприємство «Лакет»

Виконана комплексна модифікація дрібнозернистого асфальтобетону типу Б: бітум нафтовий дорожній марки БНД 60/90 ($П_{25}$ = 74 град.) модифікований 2,0 % мас. етиленгліцидилакрилату у комбінації з 0,2 % мас. поліфосфорною кислотою; мінеральний матеріал (щебінь, пісок, мінеральний порошок) поверхнево активовано етиленгліцидилакрилатом. Встановлена оптимальна концентрація етиленгліцидилакрилату на поверхні мінеральних матеріалів (щебеня, штучного піску, вапнякового мінерального порошку) – 0,7 % мас. Виготовлена для укладання комплексно-модифікована етиленгліцидилакрилатом асфальтополімербетонна суміш повинна мати температуру 140...155 °С. Ущільнення модифікованих асфальтобетонних сумішей необхідно вести в інтервалі температур 70...140 °С. Процес ущільнення модифікованих асфальтобетонних сумішей менш енергоємний, ніж традиційних гарячих асфальтобетонних сумішей (ДСТУ Б В.2.7-119:2011); середня витрата енергії на збільшення середньої щільності модифікованих асфальтобетонних сумішей при 110 і 120 °С складає 0,79 і 0,81 Дж·м^3/кг, а для традиційних асфальтобетонних сумішей 1,27 Дж·м^3/кг. Комплексно-модифікований етиленгліцидилакрилатом асфальтобетон характеризується високою середньою щільністю (ρ_0 = 2 453 кг/м^3) і довготривалою водостійкістю ($К_{вд}$ = 1,0), незначною температурною чутливістю механічних властивостей в інтервалі температур 0–75 °С, $К_т$ = 7,9, межею міцності при стиску при 75 °С, R_{75} = 1,1 МПа, високими значеннями стійкості за Маршалом при 60 °С, Р = 29,98 кН.

комплексно-модифікована етиленгліцидилакрилатом асфальтобетонна суміш, ущільнюваність модифікованих асфальтобетонних сумішей, фізико-механічні властивості модифікованого асфальтобетону

VITALY BESPALOV [a], VALERY BRATCHUN [a], AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR [a], MIXAIL PAKTER [a], LARYSA STOLIAROVA [b]

TO TECHNOLOGICAL AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES ASPHALT CONCRETE COMPLEX MODIFIED MICRO-, MEZO- AND MACROSTRUCTURE

[a] Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, [b] Private Company «Laket»

Achieved a complete modification of the fine-grained asphalt concrete Type B has been carried out: bitumen road BND 60/90 (P_{25} = 74 deg.) Modified with 2,0 % wt. ethyleneglycidylacrylate in combination with 0,2 % by weight. polyphosphoric acid PFC-105, mineral materials (gravel, sand, mineral powder) is mechanically activated ethyleneglycidylacrylate. It has been found out that when the mass concentration of minerals on the surface of the polymer asphalt concrete materials 0,7 % by weight ethyleneglycidylacrylate depending on the compressive strength at 20 and 50 °C there is a pronounced extreme (maximum). Prepared for stacking integrated modified ethyleneglycidylacrylate polymer asphalt concrete mixture should have a temperature of 150–155 °C. The compaction process of modified asphalt concrete mixtures energetically less capacious than traditional hot mix asphalt concrete mixtures (DSTU B V.2.7-119: 2011), the average energy consumption per unit increment of the average density of modified asphalt concrete mixtures at 110 °C and 120 °C is 0,79 and 0,81, complex – modified ethylene acrylateglycidyl asphalt concretes are characterized by a high average density (ρ_0 = 2 453 kg/m^3) and long-term resistance to water (HPC 10) is not very high temperature sensitivity of the mechanical properties in the temperature range of 0–75 °C, K_t = 7,9, tensile strength at 75° C, R_{75} = 1,1 MPa, high values of stiffness and resistance Marshall at 60 °C, P = 29,98 kN.

complex – a modified ethyleneacrylateglycidyl asphalt concrete mix, compaction modified asphalt concrete mixtures, physical-mechanical properties of modified asphalt concrete

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

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

Ахмед Таліб Мутташар Мутташар – аспірант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність автомобільних доріг.

Пактер Михайло Костянтинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних вєяжучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Столярова Лариса Валентинівна – директор приватного підприємства «Лакет». Офіційний дистриб'ютор компанії «Дюпон» по полімерним матеріалам. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій виробництва асфальтобетонних сумішей, модифікованих етиленгліцидилакрилатом.

Беспалов Виталий Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов 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.

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

Ахмед Талиб Мутташар Мутташар – аспирант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность автомобильных дорог.

Пактер Михаил Константинович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Столярова Лариса Валентиновна – директор частного предприятия «Лакет». Официальный дистрибьютор компании «Дюпон» по полимерным материалам. Научные интересы: разработка эффективных технологий производства асфальтобетонных смесей, модифицированных этиленглицидил акрилатом.

Bespalov Vitaly – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for a production road-build materials of compositions, used for building of structural layers of non-rigid travelling clothes of highways of the promoted longevity.

Bratchun Valery – DSc(Eng.), Professor, the Head of the Highways and Air Fields Department Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; eleboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Ahmed Talib Muttashar Muttashar – post-graduate student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability of highways.

Pakter Mixail – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; eleboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Stoliarova Larysa – Director of Private Company «Laket». Official distributor of company «Dupont» on polymer materials. Scientific interests: development of effective technologies of production of asphalt mixtures modified with ethyleneglycidylacrylate.

УДК 625.855.3

В. А. ЗОЛОТАРЕВ
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

ВРЕМЯ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АСФАЛЬТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен новый аспект оценки долговечности асфальтобетонов по продолжительности его жизни под постоянно действующими нагрузками по принципу ползучести. Показано, что продолжительность жизни гораздо объективнее характеризует долговечность асфальтобетона, чем показатели прочности и модули упругости. Продолжительность жизни рассматривается как альтернативный показатель циклической усталости. Это утверждение основывается на соответствии значений коэффициентов пластичности асфальтобетонов при циклических и статических испытаниях, при режимах загружения и деформирования, при разных схемах напряженного состояния. Предложен ускоренный метод определения устойчивости асфальтобетонов, основывающийся на одновременном воздействии на асфальтобетон нагрузок и жидких агрессивных сред.

битум, асфальтобетон, усталость, продолжительность жизни, режимы механического воздействия и схемы напряженного состояния

Развиваемая в последнее время концепция «вечных» нежестких дорожных одежд или одежд с большой продолжительностью жизни (БПЖ) [1] базируется на усовершенствовании конструкций, технологий и использовании материалов высокого качества. Наибольшую сложность в отношении прогнозирования долговечности как длительности жизни дорожных покрытий представляют асфальтовые материалы, являющиеся типичными реологическими телами, поведение которых во времени определяется консистенцией, температурным и напряженным состоянием битумных вяжущих.

Как правило, подход к долговечности асфальтобетона сводится к определению его механических характеристик, главными из которых являются прочность и модули упругости при различных схемах напряженного состояния. Эти и другие производные от них показатели включаются в нормативные документы. Тем не менее не существует способов перехода от них к временным показателям долговечности, которые и должны являться сутью такого понятия.

В связи с этим возникает необходимость разработки и принятия таких критериев оценки работоспособности асфальтовых материалов, которые определялись бы временем устойчивого поведения какого-либо показателя или совокупности показателей их свойств до наступления критического состояния. Поскольку разрушение асфальтобетона в конечном итоге происходит из-за потери сплошности пленки свободного, структурированного битума (асфальтовяжущего вещества) или адгезионного контакта на границе раздела фаз (сцепления), то в качестве показателя его долговечности можно принять время жизни от момента начала воздействия нагрузки до нарушения его сплошности*.

Существующий опыт и данные многочисленных исследований позволяют проиллюстрировать роль временного фактора в оценке поведения битумов и асфальтобетонов.

ВРЕМЯ КАК НАИБОЛЕЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БИТУМА

Процесс течения битума, оцениваемый временным критерием – вязкостью, обусловлен разрывом межмолекулярных связей тем большим, чем больше скорость деформирования или напряжения. Это отражается реологическими кривыми течения битумов трех структурных типов (рис. 1) [2]. Вязкость

**** Здесь не рассматривается случай образования новых поверхностей в каменных материалах при уплотнении или под движением транспорта***

© В. А. Золотарев, 2014

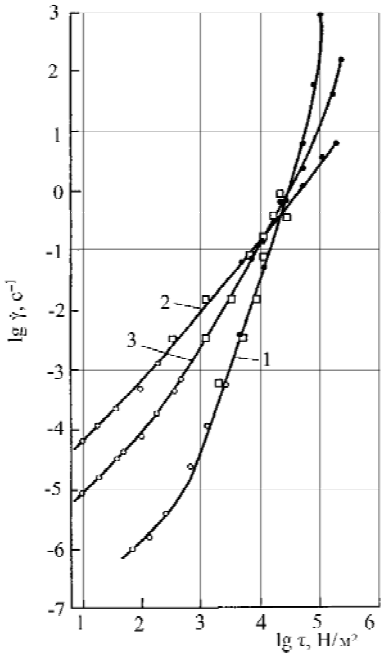


Рисунок 1 – Кривые течения при 25 °С битумов трех структурных типов: 1 – гель; 2 – золь; 3 – золь-гель.

исключительно чувствительна к структурным особенностям битумов. В области неньютоновского течения увеличение напряжения в 10 раз вызывает падение вязкости битума типа «гель» – в 1 000 раз, битума типа «золь-гель» в 40 раз, а битума типа золь в 16 раз.

Эта тенденция сохраняется и в отношении скоростных зависимостей когезии, когда изменение скорости сдвига битума марки с пенетрацией 52,0×0,1 мм в 100 раз сопровождается увеличением когезии при 20 °С в 5 раз, а битума с пенетрацией 113·0,1 мм в 12 раз [3].

Инверсия напряжений при высоких скоростях сдвига позволяет понять, почему когезия битумов типа «золь» больше, чем битумов типов «золь-гель» и «гель», и почему подобно этому изменяется прочность асфальтобетонов на битумах разных типов.

Убедительной иллюстрацией повышенной чувствительности реологического параметра – вязкости, по сравнению с пенетрацией ($П_{25}$), температурой размягчения ($Т_р$) и динамическим модулем сдвига битума, являются данные табл. 1 [4].

Таблица 1 – Чувствительность вяжущих разной консистенции по $П_{25}$, $Т_р$, ρ_{60}, G″

№ п/п	Марка битума	Показатели свойств и степень отличия			
		$П_{25}$×0,1 мм	$Т_р$, °С	η_{60}, Па·с	G″, Па
1	35/50	47/1	52/0	$3{,}67\cdot10^2/1$	$9{,}9\cdot10^4/1$
2	50/70	61/1,3	49/3	$11{,}4\cdot10^2/3{,}2$	$5{,}83\cdot10^4/1{,}7$
3	70/100	90/1,9	46/6	$5{,}2\cdot10^2/7{,}0$	$2{,}74\cdot10^4/3{,}6$
4	БМП	53/1,13	73/21	$167\cdot10^2/4{,}2$	$7{,}63\cdot10^4/1{,}29$

Примечание. В знаменателе приведено отношение значения параметра вяжущего (2, 3, 4) к параметру битума 35/50 (1) и разность значений их температур размягчения.

Среди приведенных в табл. 1 вяжущих три являются чистыми битумами с разной пенетрацией, а четвертый – БМП получен модификацией битума 70/100 полимером SBS. По пенетрации битум 70/100 менее тверд, чем битум 35/50 в 1,9 раза. При этом разница их температур размягчения составляет 6 °С. Разница между температурой размягчения чистого битума 35/50 и БМП составляет 21 °С, тогда как разница по пенетрации очень мала – 6,0×0,1 мм. Модуль потерь (G″) битума 70/100 в 3,6 раза меньше, чем битума 35/50. Он же в случае БМП в 1,29 раза ниже, чем чистого битума близкой пенетрации 35/50. Значение модуля потерь находится в качественной и количественной связи с пенетрацией, как было неоднократно доказано ранее в отношении комплексного модуля упругости

битумов [5]. В то же время наиболее чувствительный к особенностям битумов является вязкость при 60 °С. Битум 70/100 менее вязок, чем битум 35/50 в 7 раз, а БМП при близкой пенетрации вязче битума 35/50 в 4,2 раза, что соответствует тенденции изменения температуры размягчения. Эти данные отчетливо свидетельствуют о большей чувствительности к особенностям структуры битума показателя вязкости, чем традиционные и, даже, модуль потерь при сдвиге G″.

В [6] представлены результаты исследований течения битума при циклической ползучести, на основе которых предлагалось прогнозировать колееобразование, заменив таким образом критерий G*/sin δ, используемый для этой цели в системе SHRP, который, по мнению авторов [6], характеризуется слабой чувствительностью к реологическим особенностям битумов.

В [7] предпринята попытка объяснить разрушение асфальтобетона при низких температурах усталостным трещинообразованием в битуме и в асфальтовяжущем веществе. Для этой цели использован динамический сдвиговый реометр, работающий по схемам конус-плоскость и цилиндр-цилиндр в режиме релаксации напряжений. Приведенные для достаточно твердых битумов данные свидетельствуют об исключительно высокой чувствительности количества циклов к накоплению разрушений в битумном образце. Согласно данным [7] уменьшение значения модуля сдвига в 2 раза соответствует снижению количества циклов в 3,3 раза, а увеличение деформации при испытании асфальтовяжущего в 1,6 раза сопровождается уменьшением количества циклов нагружения в 5 раз.

Подобные этим результаты получены в [4] в ходе определения времени жизни битумных пленок при температуре минус 20 °С под постоянно действующей нагрузкой. Изменению величины действующего напряжения при изгибе битумных балочек в 1,4 раза отвечало увеличению времени жизни в 2,4 раза.

В отношении битума также показательными являются зависимости сцепления битумной пленки от времени действия водной среды (рис. 2). Ранее было показано [8], что с повышением температуры воды сцепление битума (площадь, покрытая битумом после испытания) с твердой подложкой резко уменьшается. Чем больше время термостатирования, тем больше степень отслоения.

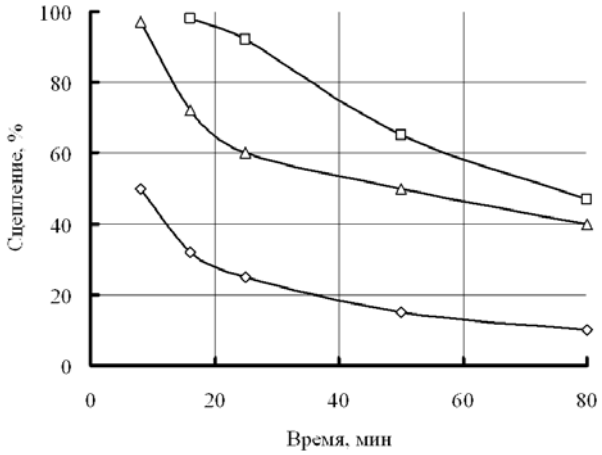


Рисунок 2 – Зависимость сцепления от времени термостатирования чистого битума (△ – при 80 °С, ◊ – при 90 °С) и битума с добавкой ПАВ (□ – при 90 °С).

Для случая, приведенного на рис. 2, при переходе от 80 до 90 °С сцепление в диапазоне времени от 8 до 80 минут уменьшается от 30 до 40 %. Время же достижения уменьшения сцепления на 50 % падает в 6,25 раза. После введения ПАВ этот же уровень сцепления при температуре 90 °С достигается за промежуток времени в 9,4 раза больший. Рассматривая отслаивающее действие воды как один из активных элементов разрушения асфальтобетона, носящего молекулярный характер, можно утверждать, что и в отношении процессов, происходящих на границе раздела фаз битум – минеральная подложка, время является гораздо более чувствительным критерием оценки, чем величина сцепления.

Таким образом, данные по адгезионно-временной зависимости, по зависимости вязкости от напряжения, по усталостным зависимостям битума показывают, что критерии, включающие скорость деформирования, время действия нагрузки или количество циклов до обусловленного уровня разрушения битумов, являются гораздо более чувствительны, чем напряжения, его вызывающие.

ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ АСФАЛЬТОБЕТОНА

В виду того, что битум является единственной в асфальтобетоне реологической составляющей, временная зависимость его свойств сообщается асфальтобетону. Первым подтверждением этому явилось установление Н. Н. Ивановым и Телегиным в СССР [9] и М. Дюрьезом во Франции [10] скоростной зависимости прочности асфальтобетона. Это привело к необходимости учета скорости его деформирования при нормировании показателей прочности на сжатие: в СССР – 3 мм/мин., во Франции – 60 мм/мин. Что касается модулей упругости, то их расчетные значения определяют в Украине и России при времени действия нагрузки 0,1 сек., а во Франции при частоте синусоидальных колебаний – 15 Гц, т. е. при времени действия почти в 10 раз меньшем. Но даже знание коэффициента пластичности асфальтобетона как показателя степенной зависимости прочности или модуля упругости при различных схемах напряженного состояния не позволяет предсказывать его долговечность в размерности времени.

Именно поэтому к настоящему времени за рубежом накопилось множество работ по установлению выносливости асфальтобетона при циклических нагружениях, функционально связанной со временем. В Украине практически единственная работа в этом направлении выполнена И. М. Щербаковым [11]. Показателем выносливости служит количество циклов до разрушения под действием нагрузок и соответственно возникающим вследствие этого напряжением в образце. При стендовых испытаниях, призванных моделировать эксплуатационные условия асфальтобетона, устанавливают зависимости количества проходов от нагрузки на ось испытательных тележек.

Расположение таких зависимостей в координатах – количество циклов от действующих напряжений или деформаций зависит от формы воздействия (синусоидальное, циклическое в виде прямоугольника или треугольника), от уровня загрузки относительно нулевого значения напряжения в образце, от частоты загружения в случае синусоидального воздействия или режима загружения (периодов нагрузок и отдыха) при воздействии, отличающемся от синусоидального. Больше того, в ЕС и в EN 12687-24 практикуется метод определения показателя усталости по схеме синусоидального изгиба асфальтобетонного образца при нормируемой деформации как количества циклов, при котором возникающие при нормированном деформировании напряжения снижаются на 50 % от начального. Это может рассматриваться как релаксационная усталость.

При расчете долговечности нежестких дорожных одежд обычно ориентируются на разное количество циклов воздействий (проходов). В разных источниках оно колеблется: 30 млн – для 30 лет службы; 200 млн проходов для 30 лет службы; 100 млн – 230 млн проходов с нагрузкой на ось 8,0 т (80 кН) для «вечных дорог» [1]. Обычно в лабораториях определяют циклическую выносливость на базе не более 107 циклов до разрушения. Если предположить, что продолжительность воздействия близка к 0,1 с, то общее время жизни составит около 278 часов, т. е. более 11,6 суток. Циклические испытания на усталость на базе такого количества циклов считаются уникальными. Ни в СССР, ни в России, ни в Украине они не выполнялись и не предвидятся.

Одним из видов циклических испытаний асфальтобетона являются испытания на колеебразование. Именно они являются бесспорным аргументом в пользу большой разрешающей способности времени жизни асфальтобетона. Критерием стойкости против колееобразования повсеместно считается глубина колеи. Она оценивается в миллиметрах или процентах от толщины плиты. Для асфальтобетонов разного назначения после 3 104 проходов пневмоколеса при 60 °С она нормируется диффенцировано. Для наиболее распространенного во Франции среднещебенистого асфальтобетона она не должна превышать 10 %. При толщине плиты 10 см колея должна быть меньше 10 мм. Часто колея находится в пределах 3...5 мм. Эти значения очень малы, они недостаточно чувствительны к особенностям состава и структуры асфальтобетона, а реальные условия измерения колеи позволяют оценить ее с точностью ±0,5 мм, что может привести к большим погрешностям при малых глубинах.

Для рассмотренного выше примера (табл. 1), иллюстрирующего чувствительность различных показателей к особенностям битумов, в [4] получены значения показателей колееобразования, которые приведены в табл. 2.

Эти данные свидетельствуют о том, что при значениях пенетрации, отличающихся не более, чем в два раза, и значениях глубины колеи, после $3 \cdot 10^4$ проходов, отличающихся не более чем в 5,6 раза, количество проходов, необходимое для достижения колеи равной 3 мм, отличается в десятки и даже в сотни раз. Характерно также, что в случае БМП это количество даже в 1,9 раза меньше, чем в случае битума 35/50 с близкой пенетрацией.

Таблица 2 – Влияние консистенции битумного вяжущего на колееобразование

Марка битума	Показатели колееобразования и степень их различия		
	Колея в мм после $3\cdot10^4$ проходов	К-во проходов при колее 3 мм	К-во проходов при колее 5 мм
35/50	1,25/1	$1{,}5\cdot10^6$/1	–
50/70	2,5/2	$6{,}0\cdot10^4$/25	$1\cdot10^6$/1
70/100	7,0/5,6	$7\cdot10^3$/214	$1{,}75\cdot10^4$/57
БМП	0,88/1,4	$8\cdot10^5$/1,9	

Реакция колееобразования в асфальтобетонах (по глубине колеи) и времени жизни (по количеству проходов) под воздействием различных факторов может быть проиллюстрирована следующим. При переходе температуры от 60 к 50 °С и при равном количестве проходов (105 циклов) глубина колеи уменьшается от 4 мм до 3 мм, а количество циклов увеличивается от $6\cdot10^3$ до 10^5, т. е. в 17 раз; при переходе от битума с пенетрацией 39,0×0,1 мм к битуму с пенетрацией 76,0×0,1 мм при 10^5 проходов колея увеличивается от 4,8 мм до 7,8 мм, а количество циклов уменьшается до $4\cdot10^3$, т. е. в 25 раз; введение 10-% окатанного песка крупностью 4 мм, вместо дробленного, увеличивает колею всего на 1 мм, а время достижения колеи, равной 5 мм, снижается с $4\cdot10^4$ до $8\cdot10^3$, т. е. в 5 раз; введение 10 % мелкого песка крупностью 0,2 мм уже после 10^3 проходов увеличивает колею на 4 мм, т. е. в два раза, а количество циклов, необходимых для достижения колеи, равной 5 мм, уменьшается в 50 раз. Увеличение содержания битума в асфальтобетоне на дробленном песке с 6,05 до 6,40 % практически не сказалось ни на глубине колеи, ни на количестве циклов; увеличение же содержания битума с 6,0 до 6,25 % в асфальтобетоне, включающем 10 % окатанного песка уже после 10^3 проходов увеличило колею с 8 мм до 12 мм. При этом количество циклов, необходимых для достижение этой глубины, уменьшилось вдвое. Интересен факт увеличения колеи с переходом от непрерывного типа гранулометрии к прерывистому при том, что растет и содержание щебня и прочность асфальтобетона.

Данные по асфальтобетонам на БМП и на чистом битуме при их пенетрации сооветственно 53,0×0,1 и 47,0×0,1 мм, модулях упругости $4{,}55\cdot10^4$ и $4{,}34\cdot10^4$ МПа и температурах размягчения 73 и 52 °С показывают, что в первом случае после $3\cdot10^4$ проходов пневматика колея равна 0,88 мм, а во втором 1,25 мм, тогда как количество проходов необходимое для образования колеи глубиной 3 мм в первом случае равно $8\cdot10^5$, а во втором $1{,}5\cdot10^6$. Это в который раз свидетельствует о том, что температура размягчения не является параметром, по которому можно судить о колееустойчивости асфальтобетонов на чистых битумах и битумах, модифицированных полимером типа SBS в количестве, по крайней мере, большем 2,5–3,5 %. В то же время нельзя выпускать из вида, в каких по содержанию щебня и минерального порошка асфальтобетонах применяются эти вяжущие.

Многообразие методов оценки циклической усталости по деформационно-прочностным показателям не может не сказаться на сопоставляемости получаемых результатов. Кроме того, во всех случаях нужно переводить полученное экспериментом количество циклов в долговечность, трактуемую как время жизни асфальтобетона в покрытии с учетом интенсивности, состава, скорости движения, типов осей подвижного состава. Остается неясным, как учитывать при этом суточное и годовое изменение температуры, влияния рабочих сред и др.

ВРЕМЯ ЖИЗНИ ПОД ПОСТОЯННОЙ НАГРУЗКОЙ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АСФАЛЬТОБЕТОНА

Многие из сопутствующих циклическим испытаниям на усталость неопределенностей могут быть устранены испытанием на статическую усталость при ползучести (в трактовке школы С. Н. Журкова [12] долговременную прочность). Определение статической усталости при испытаниях на ползучесть не представляет особого труда. Суть этого метода заключается в том, что образцы асфальтобетона в лабораторных условиях подвергаются действию серии постоянных нагрузок, вызывающих в образцах соответствующие той или иной схеме напряженного состояния напряжения, приводящие их к разрушению. Таким образом можно определить зависимости статической усталости, т. е. времени жизни асфальтобетона от меняющихся нагрузок (рис. 3).

При испытаниях малыми нагрузками можно найти ответ на вопрос, существует ли предел долговременной прочности для тех или иных типов асфальтобетонов, что в свою очередь позволит определить, какой прочностью должен обладать асфальтобетон для обеспечения проектной продолжительности жизни. При этом можно утверждать, что результаты такого испытания представляют собой самый жесткий случай, когда асфальтобетон не отдыхает ни между циклами, ни в период

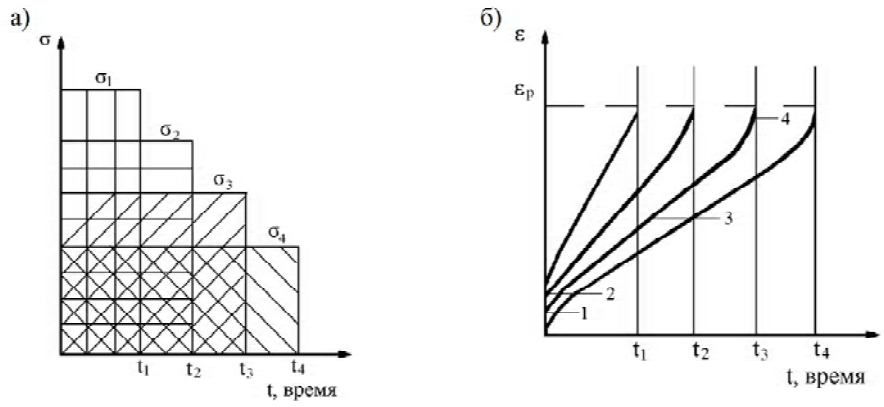


Рисунок 3 – Схема загружения при испытании в режиме постоянных напряжений ($\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$) (а) и характер развития деформаций до разрушения (ε_p) за время $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ (б).

низкой загруженности, ни за счет снижения температуры. Такие испытания отличаются простотой эксперимента, его полной воспроизводимостью и получением результата, максимально приближенного к понятию долговечности.

Изменение этих времен жизни от напряжения при сдвиге и изгибе показаны соответственно на рис. 4. Такого рода испытания на основе растяжения проведены в 50-ых годах Н. В. Горелышевым и А. М. Гоглидзе. В своих работах они преследовали цель определить скорость течения асфальтовых систем и их вязкость. Они не обращали внимания на время жизни асфальтобетонов под разными нагрузками, хотя продолжительность жизни при малых напряжениях достигала 113 часов. Но обработка их данных привела к установлению зависимостей полностью идентичных тем, что были получены на основе специальных испытаний на статическую усталость.

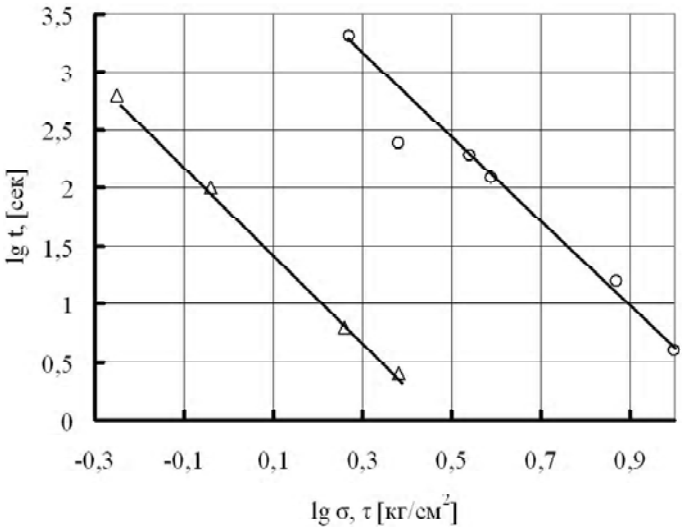


Рисунок 4 – Зависимость времени жизни от напряжения асфальтобетона типа В при сдвиге (△) и изгибе (○) [20].

Простые сопоставления времен жизни под действием различных факторов показывают, что они во много раз чувствительнее, чем прочность, к особенностям самого асфальтобетона, к температуре испытания и другим факторам.

Так, прочность асфальтобетонов на сжатие при изменении пенетрации битума от 46 до 143,0×0,1 мм, т. е. в 3,1 раза, изменяется в 1,5 раза, а время жизни в 7,2 раза; прочность асфальтобетона при переходе от температуры испытания 20 к 50 °С уменьшается в 2,1 раза, а время жизни в 790 раз.

Эти соотношения мало зависят от схемы напряженного состояния. Так, изменение температуры испытания от 20 до 50 °С в аналогичных напряженных условиях приводит к уменьшению времени жизни

при сдвиге до 1 500 раз, а при изгибе в 1 000 раз. При переходе от битума с пенетрацией 78,0×0,1 мм к битуму с пенетрацией 168,0×0,1 мм время жизни асфальтобетона при изгибе изменяется в 5 раз, а при сдвиге в 5,5 раза [13, 14].

Естественно, что эти огромные различия во многом обусловлены несопоставимостью уровня напряженного состояния для асфальтобетонов на битумах разных марок. Нагрузка, которая для асфальтобетона на битуме с малой пенетрацией вызывает напряжения, далекие от разрушающих при одноразовом испытании, для асфальтобетона на маловязком битуме может быть близка к критической. С этим связана область применения тех или иных видов асфальтобетонов на дорогах разных категорий. Чем меньше интенсивность движения, чем меньше приведенная нагрузка на ось, тем менее прочный асфальтобетон может применяться. Однако это не означает, что он будет обязательно менее долговечен в дороге низкой категории под менее интенсивное и легкое движение. Из-за меньшего уровня нагружения применение такого асфальтобетона может быть функционально оправданным. В то же время даже немногочисленные проезды большегрузных транспортных средств могут разрушить дорожную одежду. Однако чаще всего определяющей в этом случае может быть низкая несущая способность самой дорожной одежды.

Чтобы привести все разновидности асфальтобетонов к сопоставим условиям, нужно проводить испытания при одинаковых уровнях напряженного состояния. Для этого по принятой схеме напряженно-деформированного состояния (сжатие, изгиб, растяжение, сдвиг) при определенной скорости деформирования не меньшей, чем стандартная, а целесообразней при скорости близкой к скорости деформирования, при которой производят определение модулей упругости, определяют прочность асфальтобетона.

После установления на представительной пробе средней прочности (σ_p) образцов можно производить испытание по определению времени жизни при напряжениях, 0,2, 0,4, 0,6 от σ_p. Уровни напряженного состояния могут быть принятыми разными, но желательно, чтоб начальным был уровень (0,01–0,20) σ_p, при котором асфальтобетон близок линейной область деформирования.

Согласно [15, 16] эта область находится в пределах (0,2–0,3) σ_p. В соответствии с [13] уровень напряженного состояния, после которого асфальтобетон переходит в нелинейную зону деформирования, зависит от частоты синусоидального загружения, так же как и модуль упругости асфальтобетона. Для консольного изгиба при частоте 0,5 Гц и температуре 20 °С он близок к (0,20–0,32) МПа, что для асфальтобетонов на битумах с пенетрацией от 57,0×0,1 до 130,0×0,1 мм составляет около 10 % прочности при чистом изгибе.

Приведенные на рис. 5 зависимости времени жизни от уровня напряженного состояния для асфальтобетона типа Б практически одинаковы в пределах пенетраций (46–143)×0,1 мм. В то же время зависимость асфальтобетона на битуме с пенетрацией 270,00×0,11 мм отвечает гораздо меньшему уровню времен жизни. Это может быть следствием того, что отношение действующего напряжения к разрушающему в этом случае лежит гораздо выше границы его линейного вязкоупругого поведения.

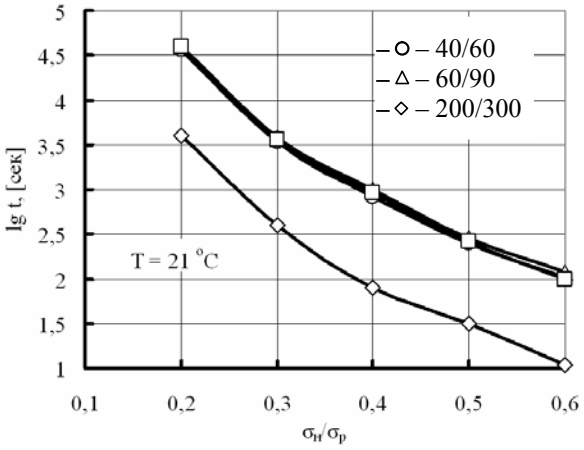


Рисунок 5 – Зависимость времени жизни асфальтобетонов на битумах разных марок от уровня напряженного состояния.

Времена жизни, полученные при разных уровнях напряженного состояния, могут быть использованы для предсказания долговечности асфальтобетона, для выбора наиболее долговечного состава,

применительно к условиям его работы, для определения эффективности различных добавок и технологий в некоторых «стерильных» условиях.

На дороге, кроме нагрузок, асфальтобетон подвергается действию многих факторов, главными среди которых являются температура, замораживание-оттаивание, действие воды и различных водных растворов или суспензий. Изучение температурных зависимостей времени жизни асфальтобетонов не представляет существенных трудностей. Это показано в работе [17], когда удалось получить не только зависимости время – напряжение, но и установить эффект снижения времени жизни асфальтобетона при фиксированном напряжении с понижением температуры, ниже температуры его механического стеклования. Установленный таким образом максимум подобен тому, что был обнаружен при испытании асфальтобетона на изгиб с определенной скоростью деформирования при разных температурах [18].

Влияние фактора агрессивной жидкой среды до температуры ее замерзания на время жизни асфальтобетона также может быть установлено практически без затруднений. В работе [14] развиты исследования, выполненные в 1970 году [19]. Результаты этих исследований показывают, что совместное действие среды и механических нагрузок ускоряет процесс разрушения настолько, что коэффициенты длительной водостойкости, полученные в соответствии со стандартным способом определения после 15 суток водонасыщения, при испытаниях на статистическую усталость могут быть определены за несколько часов. Одним из механизмов такого разрушения можно считать эффект понижения прочности П. А. Ребиндера [20].

Особенностью испытаний на статистическую выносливость является большой разброс результатов параллельных испытаний. Это связано со свободным распространением трещин по наиболее слабым поверхностям. Поэтому малейшая неоднородность распределения составляющих, изменение пористости, трещины в каменных материалах, дефекты адгезионных контактов – все это приводит к ощутимому изменению времен жизни образцов. В [12] подчеркнуто, что даже для достаточно однородных пластмасс и полимеров на каждую по напряжению точку необходимо было испытывать десятки образцов. В случае асфальтобетона хорошая однородность распределения каменных материалов, достаточно толстый слой битума и его непрерывность способствуют уменьшению разброса результатов.

В то же время высокая чувствительность времени жизни к различным влияющим факторам дает возможность объективно оценить эффективность любых технологических приемов регулирования качества асфальтобетона. Это может быть проиллюстрировано сравнением соотношения коэффициентов водоустойчивости, полученных стандартным способом, с соотношением времен достижения коэффициентом водоустойчивости значения, равного 0,8, в случае асфальтобетона на чистом битуме и битуме с добавками (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние добавок ПАВ и полимера на коэффициент длительной водостойкости ($К_{15}$) и время его достижения ($t_к$)

Состав вяжущего	Значения коэффициентов водостойкости $К_{15}$ и их рост под действием добавок / разы	Время ($t_к$), соответствующее достижению $К_в = 0,8$, мин	Соотношение $t_к$ асфальтобетонов на чистом битуме и с добавками
Битум 130 / 200	0,73 / 1,0	2 517	1,0
С 0,7 ПАВ	0,76 / 1,04	3 548	1,42
С 3 % СБС	0,78 / 1,07	5 623	2,24
С 0,7 % ПАВ и 3 % СБС	0,82 / 1,12	22 290	8,9
Битум 90 / 130	0,77 / 1	3 980	1
С 0,7 % ПАВ	0,79 / 1,03	7 070	1,8
С 3 % СБС	0,82 / 1,06	25 118	6,3
С 0,7 % ПАВ и 3 % СБС	0,85 / 1,1	141 253	35,4

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что коэффициенты длительной водостойкости изменяются ничтожно мало, потеря прочности за счет введения добавок ПАВ и СБС по сравнению с прочностью асфальтобетона на исходном битуме в случае битума БНД 90/130 уменьшается в 1,55 раза, а в случае битума БНД 130/200 – в 1,50 раза. При этом время жизни в первом случае увеличивается в 35 раз, а во втором – в 8,9 раз.

ИДЕНТИЧНОСТЬ СУЩНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ, СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ И РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Если исходить из того, что разрушение асфальтобетона обусловливается накоплением критических трещин, а точнее, вновь образовавшихся полых зон или поверхностей, то в конечном итоге время жизни отвечает этому моменту. Вопрос в том, будет ли время накопления этих дефектов зависеть от того, какой режим нагружения, вызывающий одинаковые напряжения, принят: статический, периодический, циклический, равными или различными по нагрузкам циклам или другой. Очевидно, что использование цикла нагрузка-разгрузка прерывает процесс микротрещинообразования, но вряд ли стоит ожидать полного залечивания трещин, хотя процесс аутогезии вяжущего или повторной адгезии вяжущего к поверхности каменного материала может иметь место и быть более или менее активным в зависимости от вязкости битума, температуры, продолжительности отдыха.

С учетом этого можно предположить, что время жизни под постоянно действующим напряжением и суммарное время циклических нагружений может быть разным. Тем не менее в настоящее время существуют возможности сравнения и пересчета времен жизни асфальтобетона с переходом от одного режима к другому. При этом принципиальным является вопрос о виде зависимостей времени жизни от величины напряжения при статическом или циклическом загружении. То, что они являются степенными многократно доказано. Следовательно, задача сводится к определению величин показателей степени в уравнении Вейлера. В этом отношении принципиальным является то, что величины этих показателей зависят, главным образом, от скорости релаксационных процессов в битумном вяжущем, замедляющихся за счет структурирующей способности минеральных поверхностей.

Чувствительность временных зависимостей напряжений, характеризуемых значениями коэффициентов пластичности, рассчитываемых по приращениям логарифмов напряжений к соответствующим приращениям времен жизни, практически не изменяется с изменением схемы напряженного состояния (рис. 4). Это следует из сравнения данных [13] и [14], которое показывает, что при равном времени жизни, например 100 с, напряжения при сдвиге (кручении) от напряжений при изгибе отличаются в 4,4 раза, тогда как время жизни под напряжением 0,175 МПа при сдвиге в 250 раз меньше, чем изгибе. В то же время коэффициенты пластичности одинаковы при деформировании с постоянной скоростью и при испытаниях на ползучесть [13]. Кроме того, нет оснований ожидать, что релаксационные процессы зависят от схемы напряженного состояния, поскольку они равно вероятны по всему объему тела.

Имеющиеся в литературе данные также свидетельствуют о том, что значения показателей пластичности, определяемые при усталостных испытаниях в режимах с заданными амплитудами деформаций и постоянным напряжениям, очень близки. Для получения совместимых кривых уровень синусоидальных нагружений принимали равным 61 % от уровня постоянного загружения при ползучести. При температуре 20 °С установлена общая зависимость, описывающая результаты, полученные при разных методах испытаний (рис. 6).

В дополнение к этому можно отметить, что были исследованы асфальтобетоны, изъятые из покрытия накануне открытия движения, через 5, 15, 24 и 51 месяц эксплуатации. Опыты на усталость производились в различных лабораториях: при постоянных синусоидальных нагружениях в Shell Fracaise, а при синусоидальных постоянных деформациях в Центральной лаборатории дорог и мостов Франции. Полученные результаты (рис. 7) свидетельствуют о практическом равенстве коэффициентов пластичности в обоих случаях: перед открытием движения – 0,16 и 0,17; через 5 месяцев 0,15 и 0,16; через 51 месяц – 0,12 и 0,11. Это в свою очередь может служить аргументом в пользу идентичности релаксационных процессов в обоих случаях и определяющей роли в определении характера временных зависимостей соотношении времен релаксации и действия нагрузки или деформирования.

В работе [21] на основе установленных для 12 асфальтобетонов, по составу подобных типу Б, с использованием машины MAER-LPC, критической деформации линейности и временной зависимости модулей упругости при статическом нагружении обосновывается возможность определения выносливости при циклической усталости. В [21] также утверждается, что потеря линейности играет главную роль в развитии усталостных разрушений.

Объективность этого предположения достаточно высока, поскольку в испытаниях на ползучесть течение с постоянной скоростью начинает развиваться после участка, на котором заканчивается развитие условно мгновенной упругости, характеризуемое соответствующим модулем упругости. Отсюда следует, что направленное повышение критического напряжения и критической

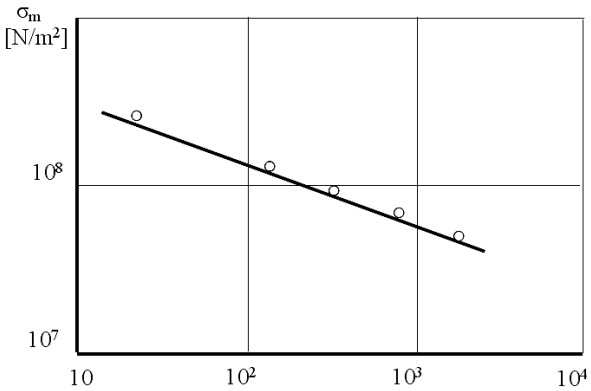


Рисунок 6 – Сравнение временных зависимостей при циклическом нагружении (○) и ползучести (сплошная линия) [27].

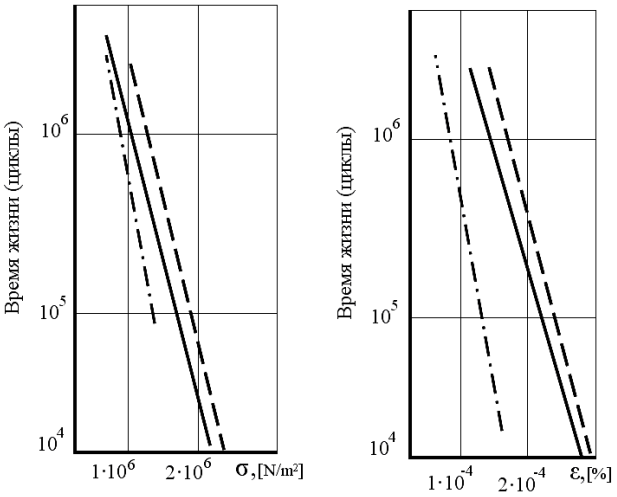


Рисунок 7 – Время жизни в циклах асфальтобетона, взятого из покрытия (—— после открытия движения; – – после 5 месяцев; –·– после 51 месяца эксплуатации) в зависимости от амплитуды напряжения (σ) и амплитуды деформации (ε).

деформации, ограничивающих область линейного вязкоупругого деформирования, приводит к повышению выносливости асфальтобетона при статических и циклических испытаниях на усталость [22]. Это может касаться прежде всего асфальтобетонов на основе модифицированных битумов, когда увеличение содержания полимера типа СБС в асфальтобетоне приводит к повышению критических напряжений и деформаций, отвечающих переходу в область нелинейного деформирования [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Термин долговечность является, вероятно, одним из наиболее употребляемым в отношении зданий, сооружений, конструкций и материалов и в то же время наименее конкретизированным и количественно определенным. В отношении нежестких дорожных одежд в последние годы он приобретает содержательность, благодаря появлению и развитию концепции вечных дорог. Конструирование дорожной одежды с заданной продолжительностью жизни 40–50 лет становится все более реальным. В связи с этим становится актуальным и необходимым предсказание жизненного цикла сменного верхнего слоя покрытия во временном измерении.

2. Такая необходимость в отношении асфальтобетона усугубляется тем, что его суть и свойства определяются битумным вяжущим, которое как термопластичное реологическое тело исключительно чувствительно к температуре и скорости деформирования. Именно состав, структура и состояние битумного вяжущего определяет поведение асфальтобетона в реальных условиях эксплуатации.

3. Временная характеристика свойств битума гораздо более чувствительна к воздействию различных факторов, чем традиционные механические показатели. Это касается вязкости, времени адгезионной устойчивости, циклической ползучести и ползучести при статическом нагружении.

4. В качестве временных показателей жизненного цикла асфальтобетона чаще всего используются результаты усталостных испытаний, выраженные количеством циклов до разрушения при циклическом нагружении или гармоническом деформировании или нагружении. К ним могут быть отнесены и результаты испытаний на колееобразование, выраженные в количестве проходов, необходимых для образования заданной глубины колеи. Изменение колеи в несколько раз может сопровождаться изменением количества проходов в десятки раз.

5. Циклическая усталостная выносливость, обладая высокой чувствительностью к составу, структуре и состоянию асфальтобетона, является сложной характеристикой, требующей специального оборудования, больших затрат времени и зависящей от условий испытаний (схемы напряженного состояния), режима, формы и ритмичности нагружающего воздействия. Эти усложнения устраняются при определении времени жизни асфальтобетона под действием серии постоянных нагружений при чистом изгибе. Более того, эта схема разрушения является исключительно информативной для оценки времени жизни асфальтобетонов при одновременном воздействии жидких агрессивных сред. Чувствительность времени жизни асфальтобетонов в десятки и сотни раз выше, чем прочности на сжатие, изгиб, сдвиг.

6. Релаксационный характер процессов деформирования и разрушения асфальтобетонов обеспечивает близость коэффициентов пластичности, определенных: в результате усталостных циклических и статистических испытаний; полученных при изгибе и сдвиге; осевом растяжении-сжатии; при синусоидальных нагружениях и деформациях. Более того, вполне осуществимым при современном состоянии развития вычислительной теории и техники, является переход от времени жизни при статистических испытаниях к количеству циклов до разрушения и наоборот. При этом испытания по определению времени жизни асфальтобетона под действием постоянных нагрузок отличаются простотой, применением несложного и надежного оборудования, низкой стоимостью.

7. Приведенные здесь данные и суждения свидетельствуют в пользу введения, после накопления данных, в нормативные документы принципиально новых критериев: времени жизни асфальтобетона при нормированных уровнях напряженного состояния и коэффициентов средоустойчивости как отношения времени жизни под нагрузкой в среде ко времени жизни под той же нагрузкой на воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радовский, Б. С. Концепция вечных дорожных одежд [Текст] / Б. С. Радовский // Каталог-справочник : Дорожная техника. – Санкт-Петербург : ООО «Славутич», 2011. – С. 132–144.
2. Об особенностях вязко-упругого поведения битумов разных структурно-реологических типов в режимах непрерывного деформирования [Текст] / Г. В. Виноградов, В. А. Золотарев, Е. А. Веребская, А. М. Бодан // Коллоидный журнал. – 1978. – № 4. – С. 629–635.
3. Маляр, В. В. Закономерности механических свойств нефтяных битумов при стекловании [Текст] : дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. В. Маляр. – Харьков, 1993. – 214 с.
4. Contribution des mesures rheologiques sur liants a la prevision l'ornierage en laboratoire [Текст] / J. Jolivet, M. Malot, G. Ramond, M. Pastor // Bull. Liaison Labo. P. et Ch. – 1994. – № 194. – P. 3–10.
5. Heukelom, W. Une methode amelioree de caracterisation des bitume par leurs proprietes mecaniques [Текст] / W. Heukelom // Bull. Liaison Labo. P. et Ch. – 1975. – № 76. – P. 55–64.
6. Carswel, J. Etude des essais de fluage repetes comme methode predictive de la resistance a l'ornierage des enrobes [Текст] / J. Carswel, O. Noglia // RGRA. – 2003. – № 817. – P. 55–59.
7. Olard, F. Developpement de l'essai de fatigue sur liants et mastics bitumineux [Текст] / F. Olard, D. Chabert // RGRA. – 2008. – № 865. – P. 69–74.
8. Золотарев, В. А. Об оценке адгезии битума к поверхности каменного материала [Текст] / В. А. Золотарев, Е. Н. Агеева // Автомобильные дороги. – 1995. – № 12. – С. 13–15.
9. Иванов, Н. Н. К обоснованию показателей механических свойств асфальтовых смесей [Текст] / Н. Н. Иванов, М. Я. Телегин // Труды ДорНИИ : «Исследование органических вяжущих материалов и физико-механических свойств асфальтовых систем» / Дорожн. научн. исслед. ин-т. – Москва : Дориздат, 1949. – С. 106–133.
10. Duriez, M. Nouveau traite des materiaux de construction. Paris [Текст] / M. Duriez, J. Arrambide. – Dunod, 1962. – V. 3. – 1543 p.
11. Щербаков, И. М. Исследование и учет структурно-механических характеристик асфальтобетона при назначении конструкций дорожных одежд бетона [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / И. М. Щербаков. – Москва : СоюздорНИИ, 1979. – 23 с.

12. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст] / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 500 с.
13. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов : монография [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Вища школа, 1977. – 116 с.
14. Ефремов С. В. Долговечность асфальтобетона в условиях воздействия агрессивных сред [Текст] : дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / С. В. Ефремов. – Харьков, 2010. – 187 с.
15. ВСН 46-83. Инструкция по проектированию дорожных одежд нежесткого типа [Текст]. – Взамен «Инструкции по проектированию дорожных одежд нежесткого типа» ВСН 46-72 ; введ. 01.01.1984 г. – Москва : Транспорт, 1985. – 157 с.
16. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд [Текст] / Под ред. Н. Н. Иванова. – М. : Транспорт, 1973. – 328 с.
17. Золотарев, В. А. О долговременной прочности асфальтобетона в широком диапазоне температур [Текст] / В. А. Золотарев, В. С. Титарь // Известия ВЗУов. Строительство и архитектура. – 1981. – № 11. – С. 83–87.
18. Гордеев, С. О. Деформации и повреждения дорожных асфальтобетонных покрытий [Текст] / С. О. Гордеев. – М. : Минкоммунхоз РСФСР, 1963. – 132 с.
19. Золотарев, В. А. Разрушение асфальтовых материалов под воздействием нагрузок и агрессивных сред [Текст] / В. А. Золотарев, З. Г. Зубко, А. В. Космин // Реферативный сборник «Межотраслевые вопросы строительства (отечественный опыт)». – М. : ЦИНИС, 1970. – Вып. 3. – С. 92–94.
20. Горюнов, Ю. В. Эффект Ребиндера [Текст] / Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм. – М. : Наука, 1966. – 128 с.
21. Linder, R. La machine d'essais rheologique asservie (MAER-LCP) et son utilisation pour l'essai de traction LPC sur enrobes [Текст] / R. Linder, F. Moutier, M. Penet, P. Peyzet // Bull. Liaison Labo. P. et Ch. – 1986. – № 142. – P. 132–138.
22. Золотарев, В. А. Фундаментальные показатели линейного вязко-упругого деформирования асфальтобетона [Текст] / В. А. Золотарев // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2010. – № 3. – С. 24–27.
23. Золотарев, В. А. Реологические свойства асфальтобетонов на основе битумов с большим содержанием полимера [Текст] / В. А. Золотарев, А. С. Лапченко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2004. – № 3. – С. 23–26.

Получено 04.12.2013

В. О. ЗОЛОТАРЬОВ

ЧАС ЯК КРИТЕРІЙ ОЦІНКИ ДОВГОВІЧНОСТІ АСФАЛЬТОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Запропоновано новий аспект оцінки довговічності асфальтобетонів за тривалістю його життя під постійно діючими навантаженнями за принципом повзучості. Показано, що тривалість життя набагато об'єктивніше характеризує довговічність асфальтобетону, ніж показники міцності і модулі пружності. Тривалість життя розглядається як альтернативний показник циклічної втоми. Це твердження ґрунтується на відповідності значень коефіцієнтів пластичності асфальтобетонів при циклічних і статичних випробуваннях, при режимах загружения і деформування, при різних схемах напруженого стану. Запропоновано прискорений метод визначення стійкості асфальтобетонів, що ґрунтуються на одночасному впливі на асфальтобетон навантажень і рідких агресивних середовищ.
бітум, асфальтобетон, втома, тривалість життя, режими механічної дії та схеми напруженого стану

VIKTOR ZOLOTARYOV

AS THE CRITERION FOR ASSESSING THE DURABILITY OF ASPHALT MATERIALS

Kharkov National Automobile and Highway University

A new aspect of the assessment of durability of asphalt concrete for the duration of his life under constant load action on the basis of creep has been suggested. It has been shown that the life expectancy is much more objective characterizes the durability of asphalt than indicators of strength and modulus of elasticity. Life expectancy is considered as an alternative measure of cyclic fatigue. This assertion is based on the values of the coefficients according asphalt ductility under cyclic and static tests, modes of loading and deformation under different schemes stress. Accelerated method of determining the stability of asphalt concrete, based on the simultaneous exposure to asphalt loads and liquid aggressive media has been suggesed.
asphalt bitumen, fatigue, life, modes of mechanical impact and stress state scheme

Золотарьов Віктор Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: склад, структура, властивості, технологія, реологія та довговічність бітумних в'яжучих і бетонів на їх основі.

Золотарев Виктор Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: состав, структура, свойства, технология, реология и долговечность битумных вяжущих и бетонов на их основе.

Zolotaryov Viktor – DSc (Eng), Professor, the Head of the Road-Building Materials Technology Department, Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: consist, structure, properties, technology, theology and durability bitumen knitting and concrete on their basis.

УДК 625.855.3

В. И. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, А. А. СТУКАЛОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО И ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ ДОРОЖНЫХ ОРГАНОБЕТОНОВ

Статья посвящена теоретическому и экспериментальному установлению закономерностей физико-химических процессов старения смесей и бетонов на органических вяжущих в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в конструкцию дорожной одежды в условиях эксплуатации покрытий из асфальто- и дегтебетонных смесей. С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлено определяющую роль температуры производства на интенсивность старения дегтебетонной смеси, влияние которой на порядок выше времени производства (факторы варьирования – температура производства 105–165 °С, время производства смеси 1–3 мин). Интенсивность технологического старения горячих дегтебетонных смесей не зависит от состава дисперсионной среды вяжущего (каменноугольная смола или антраценовое масло). Интенсивность старения на кварцевом минеральном порошке существенно выше, чем на известняковом минеральном порошке. С повышением температуры производства смесей температурный интервал уплотнения смещается от 70 к 100 °С. Нормативная плотность бетона в покрытии нежесткой дорожной одежды из смесей, которые приготовлены при температуре выше 130 °С, не обеспечивается. Установлено, что интенсивность технологического старения дегтебетонных смесей определяется испарением легкокипящих веществ γ-фракции (определяющий фактор), оксиполиконденсацией веществ дегтя и капиллярной фильтрацией составляющих каменноугольных вяжущих в поры минеральных материалов. Построена обобщенная зависимость интенсивности старения дегтебетонных смесей в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, при транспортировании к месту укладки в слои дорожной одежды и в процессе ускоренного теплового старения в климатической камере ИП-1 при 60 °С и ультрафиолетовом облучении. В зависимости от вязкости каменноугольного дегтя рассчитан годовой эквивалент времени старения дегтебетонного покрытия в условиях эксплуатации. Определен срок службы дегтебетонного покрытия до устройства защитных поверхностных тонкослойных покрытий, например с использованием литых эмульсионно-минеральных смесей.

старение асфальтовяжущих веществ (АВВ), органобетонных смесей и органобетонов, ИК-спектроскопия состаренных АВВ, прогнозирование долговечности органобетонов

В процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды и в условиях эксплуатации в покрытии нежесткой дорожной одежды автомобильной дороги бетонные смеси и бетон, приготовленные на органических вяжущих, подвергаются старению. Основными внешними факторами, определяющими необратимое изменение свойств дегтебетонов и асфальтобетонов, являются температура, проникающая радиация, ультрафиолетовый спектр солнца, кислород воздуха, влага, агрессивные химические вещества и др., а внутренними: вид и консистенция органического вяжущего, химико-минералогический состав минеральных составляющих асфальтобетонов и дегтебетонов, тип гранулометрии, структура и текстура бетона и др. [1–6].

Это приводит к тому, что срок службы, например, асфальтобетонных и дегтебетонных покрытий, составляет всего 6–8 лет вместо 12–18 [4, 5].

В работах Л. И. Базжина, Г. С. Бахраха, В. В. Бутовой, С. И. Гельфанд, А. С. Колбановской, В. Д. Шестеркина и других ученых показано, что процессы необратимого изменения свойств в органических вяжущих при воздействии активаторов старения и прежде всего кислорода воздуха и температуры происходят, например для композиционных материалов на основе нефтяных дорожных битумов битумных систем в три стадии [1–7]:

© В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, А. А. Стукалов, 2014

1) образование коагуляционной сетки асфальтенов из надмолекулярных образований смол;
2) развитие жесткой пространственной сетки;
3) разрушение жесткой пространственной структурной сетки.

В то же время не достаточно изученными являются следующие факторы и процессы, влияющие на процесс старения: температурно-временные параметры технологических режимов производства бетонных смесей на органических вяжущих; физико-химические превращения в адсорбционно-сольватных слоях органических вяжущих на поверхности минеральных материалов под действием температуры и ультрафиолетового спектра солнечных лучей.

Целью работы является установление закономерностей физико-химических процессов старения бетонов на органических вяжущих в процессе производства, хранения в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в покрытие дорожной одежды и при эксплуатации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гипотетическая зависимость этапов старения органобетонных смесей и бетонов во времени от объединения составляющих в асфальтосмесителе, термостатировании в термосбункерах, транспортировании к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды, уплотнении, а также в период эксплуатации дорожного покрытия приведена на (рис. 1).

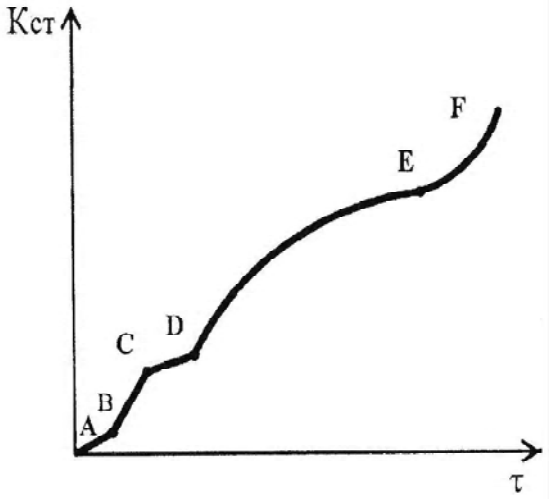


Рисунок 1 – Этапы старения ($К_{ст}$) органобетонных смесей и органобетона во времени (τ): AB – процесс производства бетонной смеси на органическом вяжущем; BC – термостатирование смесей в термосбункерах; CD – транспортирование смеси к месту укладки; DE – нахождение асфальто- и дегтебетона в покрытии дорожной одежды; EF – критическое необратимое изменение свойств бетонов (критическая потеря органического вяжущего в бетоне).

С использованием экспериментально-статистического моделирования установлена определяющая роль температуры производства бетонных смесей на органических вяжущих (на примере дегтебетонных), влияние которой при технологическом старении на порядок выше времени перемешивания смеси (1).

$$У_1(x_1, x_2) = 5 + 2,2x_1 + 0,2x_2 + 0,5x_1^2, \quad (1)$$

где $У_1$ – предел прочности при сжатии дегтебетона при 20 °С (R_{20}); x_1, x_2 – значение температуры (105–165 °С) и времени (1–3 мин) производства дегтебетонной смеси соответственно.

Дёгтебетоны на дёгтях вязкостью C_{50}^{10} = 80 с и выше (независимо от температуры их производства) не обеспечивают требуемую деформативность по ДСТУ Б.В.2.7-119:2011, (рис. 2), а максимальная температура производства дёгтебетонных смесей на дёгте на антраценовом масле вязкостью C_{50}^{10} = 75 с не должна превышать 105 °С. В то же время максимальная температура производства дёгтебетонных смесей на маловязких дёгтях может быть выше 150 °С.

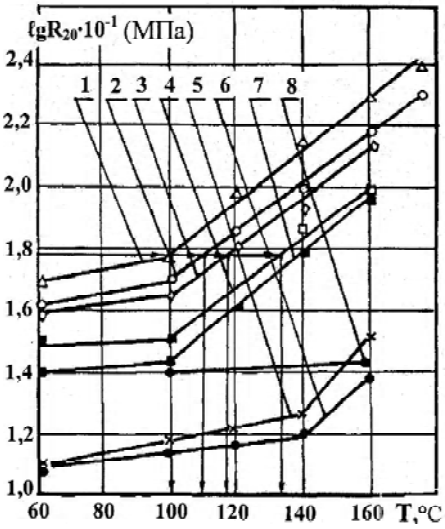


Рисунок 2 – Зависимость логарифма предела прочности при сжатии R_{20} дёгтебетонов, отличающихся качеством и видом органических вяжущих, при температуре 20 °С от температуры производства дёгтебетонной смеси Т: 1, 2 – дёготь C_{50}^{10} = 105 с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 3, 4 – дёготь C_{50}^{10} = 75 с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 5, 6 – дёготь C_{50}^{10} = 103 с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 7 – дёготь C_{50}^{10} = 75 с на антраценовом масле (минеральный порошок кварцевый); 8 – битум БНД 200/300.

Аналогичные закономерности получены при производстве асфальтовяжущего вещества, приготовленного на известняковом минеральном порошке и битуме БНД 40/60 ($П_{25}$ = 52 град). Зависимость $\ell gR_0 = f(T_{пр})$ в диапазоне температур производства $T_{пр}$ = 140–180 °С представлена двумя прямыми с точкой перегиба 170 °С и характеризуется интенсивностью старения на участке $T_{пр}$ = 140–170 °С $K_{ст(1)} = \frac{\ell gR_{0(170)} - \ell gR_{0(140)}}{\ell gR_{0(140)}} = 0{,}04$ и на участке $T_р$ = 170–180 °С $K_{ст}$ (2) = 0,09. Таким образом, критическими температурами производства дегтебетонных и асфальтобетонных смесей являются температуры 100 и 170 °С соответственно.

С ростом температуры производства дегтебетонных смесей оптимальный температурный интервал уплотнения сокращается и повышается удельная работа, затрачиваемая на уплотнение при устройстве дорожных покрытий (рис. 3, табл. 1). Так, оптимальная температура уплотнения дёгтебетонных смесей, приготовленных при температурах 100...160 °С, смещается от 70 к 100 °С (рис. 3). Для дёгтебетонных смесей, приготовленных при температуре 130 °С и выше, не обеспечивается нормативная плотность дёгтебетонного дорожного покрытия (коэффициент уплотнения менее 0,98).

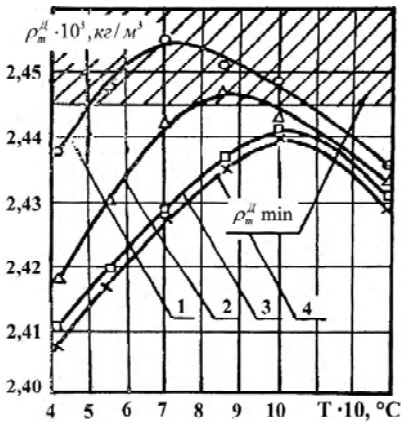


Рисунок 3 – Зависимость средней плотности мелкозернистого дёгтебетона (тип В) на дёгте вязкостью C_{50}^{10} = 75 с от температуры уплотнения Т: дегтебетонные смеси приготовлены при температурах: 1 – 100 °С; 2 – 120 °С; 3 – 140 °С; 4 – 160 °С.

Таблица 1 – Свойства бетонных смесей при уплотнении

Показатель	Температура производства дёгтебетонной смеси, °С			
	100	120	140	160
Работа уплотнения, Дж	270,6	267,65	264	228
Приращение средней плотности, кг/м^3	442	403	327	227
Коэффициент уплотнения, Дж·м^3/кг	0,612	0,664	0,807	1,000

При температурах производства дёгтебетонных смесей 110–130°С, соответствующих температурам ниже максимумов скоростей прохождения ультразвуковых волн, микроструктура дёгтебетона нарушается в результате испарения гамма-фракции, роста сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы дёгтей. Возникающие напряжения превышают прочность при растяжении дёгтевяжущего и образуются микротрещины (нисходящие ветви кривых 1 и 2, рис. 4).

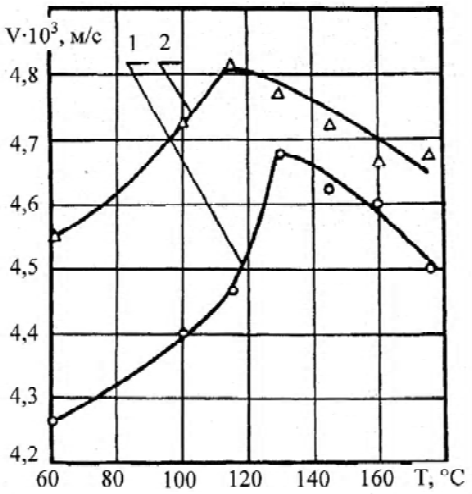


Рисунок 4 – Зависимость скорости прохождения ультразвуковых волн в дёгтебетоне V от температуры производства дёгтебетонных смесей Т: 1, 2 – дёгтебетоны на дёгтях вязкостью C_{50}^{10} = 105 с с на антраценовом масле и каменноугольной смоле соответственно.

Построена обобщенная зависимость интенсивности старения дегтебетонных смесей в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, при транспортировании к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды и в процессе ускоренного теплового старения в климатической камере ИП-1 при 60 °С и ультрафиолетовом облучении (рис. 5).

В зависимости от вязкости каменноугольного дегтя рассчитан годовой эквивалент времени старения дегтебетонного покрытия в условиях эксплуатации. Определен срок службы дегтебетонного покрытия до устройства защитных поверхностных тонкослойных покрытий, например, с использованием литых эмульсионно-минеральных смесей. Установлена корреляционная зависимость между пределом прочности при сжатии при температуре 0 °С и температурой, временем термостатирования в климатической камере ИП-1 при 60 °С и потерей массы каменноугольного вяжущего в составе дегтебетона.

«Годовой эквивалент» $N_ч$, за который в дегтебетоне должны произойти изменения, равные годовым изменениям дегтебетонного покрытия, находящегося в данном климатическом районе (например для условий эксплуатации в Донецкой области), определяли по формуле (2) (табл. 2, рис. 6):

$$N_ч = m \cdot e^{-\frac{\Delta Hc}{RT}}, \qquad (2)$$

где $N_ч$ – длительность прогрева образцов дегтебетона в климатической камере ИП-1 при 70 °С;
m – коэффициент, учитывающий действие не только температуры и ультрафиолетового облучения, но и других факторов (значение m равно единице);
ΔH_c – теплота активации процесса старения, Дж/моль;
R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль;
T – абсолютная температура, К.

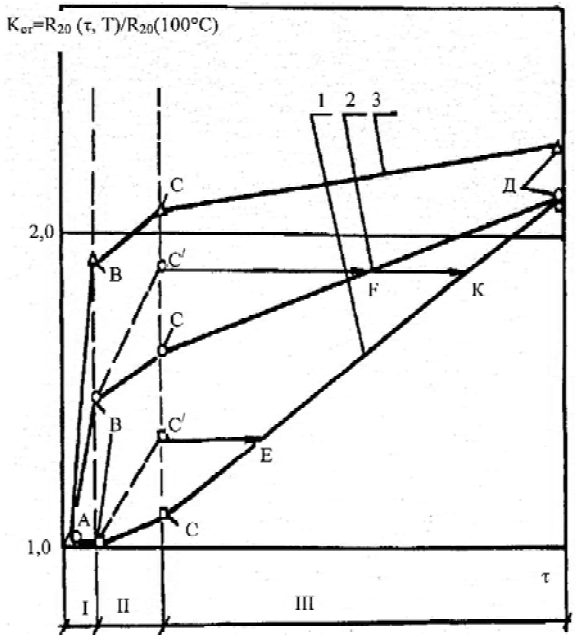


Рисунок 5 – Обобщенная зависимость коэффициента теплового старения $К_{ст}$ горячих дёгтебетонных смесей от времени старения τ при температурах их производства: 1, 2, 3 – 100; 130; 160 °С соответственно.

Таблица 2 – Расчетные значения для определения «годового эквивалента» службы дегтебетонного покрытия

Состав и вязкость каменноугольного дегтя (КД) в дегтебетоне	T_i, К	τ_i, ч	$R_{сж}$, МПа	$\Delta H_c = E_{70-50}$, Дж/моль	«Годовой эквивалент», $N_ч$, ч
К. Д, C_{30}^{10} = 103 с (пек +антраценовое масло); оптимальное содержание вяжущего – 7,4 %	343,0 323,0	776,0 2 925,0	13,0 13,0	61 147 (рис. 6)	42,284
К. Д, C_{50}^{10} = 80 с (пек +антраценовое масло); оптимальное содержание вяжущего – 7,7 %	343,0 323,0	95,85 330,15	13,0 13,0	59 993 (рис. 6)	60,681

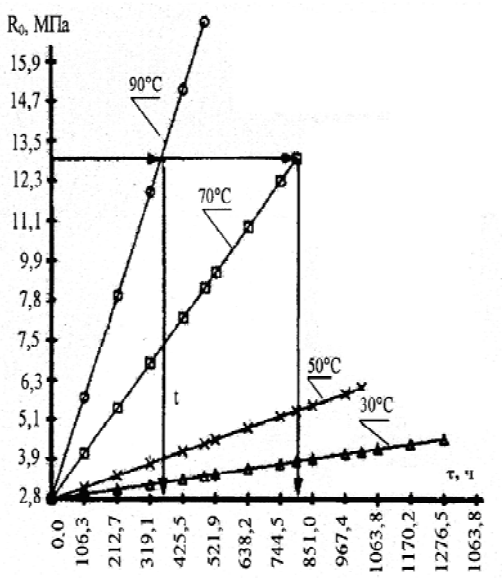


Рисунок 6 – Зависимость предела прочности при сжатии при 0 °С (R_0) мелкозернистого дегтебетона, приготовленного на каменноугольном дегте вязкостью C_{30}^{10} =103 с от времени старения τ в климатической камере ИП-1 при температурах 30, 50, 70 и 90 °С соответственно.

Характерно, что закономерности старения дегте- и асфальтобетонов носят лишь количественные различия потому, что оба вида дорожных органических вяжущих (ДОВ) можно рассматривать как олигомер-полимерные коллоидно-дисперсные системы [8, 9].

В результате и закономерности старения этих ДОВ в органоминеральных смесях также носят лишь количественные, но отнюдь не качественные различия [1–9].

Полученные ИК-спектры исходного дегтевяжущего вещества (ДВВ) и продуктов экстракции одного из состаренных образцов дегтевяжущих веществ (№ 1, 1) приведены на рис. 7 и в табл. 3.

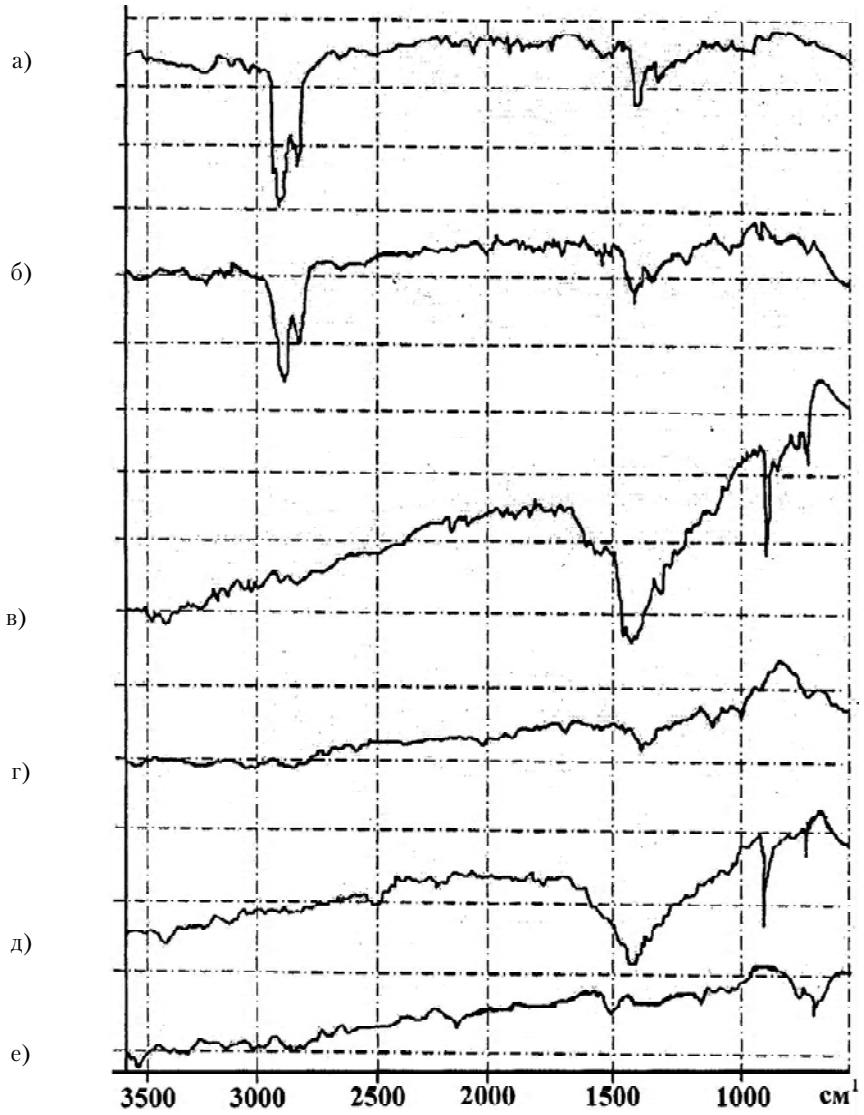


Рисунок 7 – ИК-спектры исходного дегтя (а); экстракта ДВВ-б (б) и нерастворившейся части МП-в (в) исходного ДВВ; экстракта ДВВ-г (г) и нерастворившейся части МП-д (д) состаренного ДВВ; экстракта ДВВ-е (е) и нерастворившейся части МП-ж (ж) ингибированного ДВВ после старения.

В таблице 3 приведены интенсивности полос поглощения ($К_п$) исходного дегтя, экстракта-б и МП-в для одного из состаренных образцов (ДВВ № 1.1). Видно, что некоторые компоненты дегтя полностью или частично удерживаются на МП, но существенных различий в составе дегтя и экстракта-б нет (рис. 7).

Как видно из сравнения экстрактов, деготь при старении существенно меняет свой состав. В нем остается гораздо меньше масел, чем в исходном (т. е. они испаряются и подвергаются химпревращениям). При этом при старении образца ДВВ вполне заметны фотолитические и термоокислительные процессы: исчезают полосы 1 600–1 550 см$^{-1}$, 2 840 см$^{-1}$, 2 910 см$^{-1}$, появляется полоса 1 400 см$^{-1}$, соответствующая накоплению кислородсодержащих соединений (таблица 2).

Таблица 3 – Сравнение интенсивности полос поглощения исходного и состаренного образцов каменноугольных дорожных дегтей

ν, см$^{-1}$	$K_п$			
	Исх. деготь	Образец 1.1		
		Экстракт–б	МП–в (после экстр.)	Интерпретация
710	–	сл.*	0,22	МП+комп. дегтя
750	сл.	сл.	0,12	То же
880	–	–	0,48	То же
910	сл.	сл.	сл.	
1 250–970	сл.	сл.	пл.**	Комп. Дегтя
1 370–1 330	0,1	сл.	0,36	То же
1 400	сл.	-	пл.	МП
1 450	0,21	0,15	0,89	МП+комп. дегтя
1 600–1 550	0,13	0,1	сл.	
1 780	сл.	сл.	сл.	
2 200–2 100	сл.	–	сл.	
2 840	0,46	0,33	сл.	
2 910	0,59	0,49	сл.	
3 010	сл.	–	сл.	
3 100	сл.	–	сл.	
3 600–3 000	сл.	сл.	0,5	концентрирование на поверхности МП компонентов дегтя, способных образовывать Н-связи и полиассоциаты

*) следы ($K_п$ < 0,1);
**) плечо (на пике ближайшей полосы поглощения).

Этим превращениям соответствуют изменения в поверхностном слое дегтя на МП-д: возрастает поглощение, свидетельствующее о наличии на поверхности МП компонентов дегтя, появляется новая полоса ν = 2 230–2 200 см$^{-1}$ и совершенно меняется область Н-связей (они усиливаются и приближаются к полиассоциатам, что можно объяснить накоплением кислородсодержащих соединений).

Новая полоса поглощения (2 230–2 200 см$^{-1}$) появляется в связи с накоплением кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот) и образованием их солей при взаимодействии с основаниями дегтя (хинолины, индолы, акридины и др.) [10].

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

Учитывая мицеллярное строение КДД [8, 9], процессы, развивающиеся на поверхности раздела «МП–КДД», можно представить в виде следующей последовательности:

1. Первоначальная адсорбция КДД на поверхности МП: смачивание минеральной поверхности преимущественно полярными компонентами γ-фракции КДД (фенолы, основания), поскольку $\sigma_{дегтя} << \sigma_{мм}$, переходящее в избирательную адсорбцию и хемосорбцию (взаимодействие поверхности $CaCO_3$ с AlkPhOH [8] в присутствии следов влаги).

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

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

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

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

3. Под влиянием температуры и УФ-облучения адсорбционный слой ЯМ подвергается конденсации, термоокислению и фотолизу. Образующиеся высокомолекулярные компоненты наращивают

агрегаты α-фракции ЯМ, формируя плотный органоминеральный комплекс, практически нелетучий и нерастворимый в бензоле.

Старение дегтя идет по пути формирования конденсированной ароматики, переходящей в конечном итоге в нерастворимую в бензоле α-фракцию. Это обнаруживается по смещению и повышению интенсивности максимума поглощения при 1 450–1 410 см$^{-1}$, 1 600–1 550 см$^{-1}$, 1 780 см$^{-1}$, 2 200–2 050 см$^{-1}$, 3 010 см$^{-1}$, 3 100 см$^{-1}$.

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

На рис. 8 приведены ИК-спектры исходной и состаренной битумоминеральной смеси.

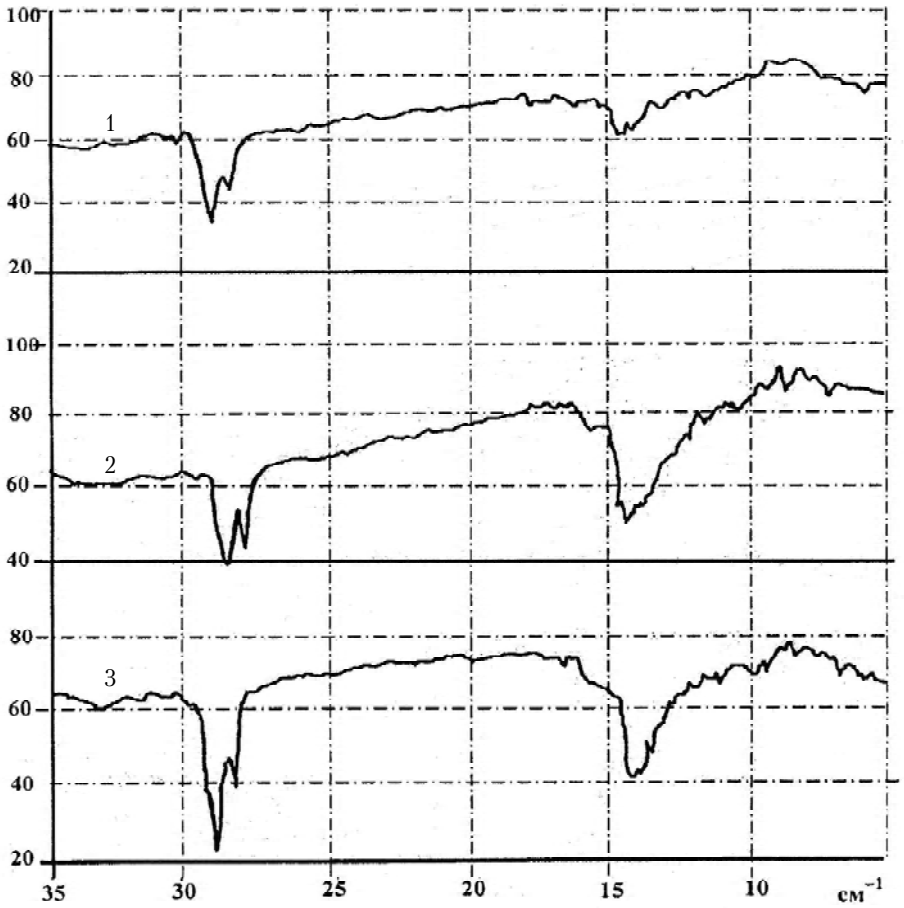


Рисунок 8 – ИК-спектры исходного битума БНД 40/60 (1); исходной бинарной смеси «битум-МП» (2); состаренной (200 ч) бинарной смеси (3).

По этим спектрам рассчитаны приведенные значения оптических плотностей полос поглощения (табл. 4).

Характер изменения полос поглощения для исходной бинарной системы «МП-битум» (образец 2) относительно исходного битума (образец 1) свидетельствует об искажении спектра за счет присутствия МП (эффект МП): (1) за счет полос поглощения МП (табл. 4) – знак (+) и (2) за счет снижения концентрации поглощающих излучение групп (экранирование части излучения (пленки битума) частицами МП и диффузии подвижных компонентов битума в бензольном растворе в поры МП) – знак (–) в табл. 4.

Поэтому процесс старения рассматривали, сравнивая образцы 3 и 2 (состаренная и исходная бинарные системы «битум – МП»).

Для образцов (2) сравнивали значения D_{ni}, а затем интерпретировали характер наблюдаемых изменений (рост или уменьшение D_{ni}, что соответствует росту или понижению концентрации соответствующих групп согласно закону Бера [12]).

Таблица 4 – Сравнительная интерпретация изменений в ИК-спектрах исследованных образцов

ν, см$^{-1}$	D_n для образцов			Интерпретация наблюдаемых изменений D_n для образцов *)			
				2 относительно 1		3 относительно 2	
	1	2	3	знак	интерпретация	знак	интерпретация
720–700	0,050	0,040	0,026	–	Эффект МП	–	ФД, ТОД
840–790	0,078	0,060	0,035	–	–//–	–	ТОД
1 300–1 000	0,050	0,027	0,059	+	–//–	+	ОК
1 375	0,088	0,225	0,387	+	–//–	+	ОК
1 460	0,360	0,411	0,509	+	–//–	–	ОК, ОД
1 600–1 500	0,059	0,027	0,051	–	–//–	+	ОД
1 750–1 650	–	–	0,012			+	ОК
2 840	0,640	0,626	0,491	–	–//–	–	ФД, ТОД
2 910	1,000	1,000	1,000				
3 010	0,031	0,021	0,037	–	–//–	+	ОД
3 600–3 100	0,050	0,027	0,067	–	–//–	+	ОК

*) знак (+) соответствует повышению содержания данной функциональной группы или компонентов (их накоплению); знак (–) соответствует понижению содержания (т. е. расходованию); б/и – отсутствие изменений; ФД и ТОД – деструкционные процессы: фото- и термоокислительные, соответственно; ОД - окислительная дегидрогенизация нафтенов; ОК – окислительные процессы (образование кислородсодержащих соединений); Инг.– ингибирование процессов, указанных в предыдущей колонке.

Приведенная в таблице 4 интерпретация основывается на представлениях, изложенных в работах [8, 5, 6, 8, 13, 14] применительно к битумам в асфальтобетонах, и фундаментальных работах по старению, окислению и фотодеструкции полимеров [15–16].

Согласно этим представлениям, при старении в условиях эксплуатации битумов одной из основных реакций является присоединение кислорода с образованием перекисных соединений. Повышенная температура (60 °С) и ультрафиолетовое излучение вызывают повышение концентрации свободных радикалов, то есть ускоряют термоокислительные реакции.

В таблице 4 эти и другие процессы, приводящие к накоплению в битуме кислородсодержащих соединений (карбоновые кислоты, эфиры, альдегиды и другие, поглощающие в области ν = 1 300–1 000, 1 375, 1 460 см$^{-1}$ и т. д.), интерпретированы как окислительные («ОК»), включая фотоокисление. Деструктивные процессы (прежде всего, термоокислительная деструкция и фотодеструкция) должны приводить к расходованию отдельных соединений и групп (алканов, алифатических радикалов, поглощающих в области ν = 720–700, 840–790 см$^{-1}$ и т. д.; ненасыщенных соединений ν = 730–665, 850–790, 1 600–1 500 см$^{-1}$ и т. д.); фотонеустойчивых структур, содержащих карбонильные группы (ν = 1 460, 1 600–1 500 см$^{-1}$ и т. д.)). В таблице 4 они обозначены«ТОД» и «ФД».

На эти сложные химические процессы накладываются физические процессы испарения летучих компонентов масел и диффузии отдельных компонентов битума в поры и трещины минеральных частиц, которые приводят к понижению концентрации упомянутых соединений. Скорее всего, это парафиновые и нафтеновые углеводороды масел (ν = 720–700, 840–790, 1 300–1 000, 1 375 см$^{-1}$ и т. д.).

Однако известно, что процесс старения битумов не сводится к вышеперечисленным процессам, зафиксированным в таблице 4, а сопровождается глубокими изменениями их группового состава и структуры вследствие процессов оксиполимеризации и поликонденсации [2, 5, 6, 8, 13, 16].

Более тщательный анализ ИК-спектров состаренных образцов позволяет выявить эти процессы (рис. 8).

Сравнение спектров исходного битума (образец 1) и бинарных смесей «битум-МП» (образцы 2, 3) позволяет заметить различие в соотношении интенсивности полос поглощения ν (2 840 см$^{-1}$) и ν (2 910 см$^{-1}$) $-CH_2-$ и $-CH_3-$ групп. Эти полосы – результат наложения симметричных (ν_s) и асимметричных (ν_{as}) валентных колебаний (С–Н) связей в этих группах: $\nu_{as}(CH_2)$ = 2 940–2 915 см$^{-1}$; $\nu_{as}(CH_3)$ = 2 975–2 950 см$^{-1}$; $\nu_s(CH_2)$ = 2 870–2 950 см$^{-1}$; $\nu_s(CH_3)$ = 2 885–2 860 см$^{-1}$.

То есть наблюдаемые максимумы полос поглощения соответствуют ν_s (2 840 см$^{-1}$) и ν_{as} (2 910 см$^{-1}$), а изменение соотношения их интенсивностей (табл. 4) может свидетельствовать об ограничении одного из валентных колебаний вследствие изменения структуры молекул (образование пространственных конденсированных структур типа асфальтенов) или формирование адсорбционно-сольватных слоёв вяжущих на поверхности МП.

Действительно, соотношение $D_{отн} = \frac{D(2910\ см^{-1})}{D(2840\ см^{-1})}$ изменяется для исследованных образцов следующим образом: битум исходный $D_{отн}$ = 1,56; бинарная смесь «битум-МП» исходная $D_{отн}$ = 1,60; бинарная смесь состаренная $D_{отн}$ = 2,04.

С другой стороны, изменения в области поглощения ароматических структур (ν = 840–790 см$^{-1}$) для образца (3) относительно (2) обусловлены не столько термоокислительной деструкцией, сколько образованием конденсированных структур и связанным с этим уширением и снижением интенсивности полос поглощения [17, С. 326].

Эти наблюдения находятся в согласии с характером изменения интенсивности тех характеристических полос поглощения битума при старении бинарной смеси (образцы 2, 3 в табл. 4), которые характеризуют переход от масел к смолам и далее к асфальтенам: он должен сопровождаться снижением D_n (720 см$^{-1}$) и возрастанием D_n (1 600 см$^{-1}$) и D_n (1 700 см$^{-1}$) [10], что характеризует изменение концентрации парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и карбонильных групп, соответственно в маслах, смолах и асфальтенах битума.

То есть в процессе старения масла битумов превращаются в смолы, а смолы в асфальтены, что находится в согласии с ранее развитыми представлениями о накоплении в битуме состаренных асфальтобетонов конденсированных структур – асфальтенов.

В результате развивается жесткая пространственная структурная сетка из асфальтенов при недостатке дисперсионной среды (масел и смол), что приводит к охрупчиванию состаренного асфальтобетона.

В этот процесс вносит свой вклад испарение летучих компонентов битума и их фильтрация в поры МП.

Приведенные данные убедительно свидетельствуют об идентичности изменений коллоидно-дисперсной структуры дегтей и битумов при старении органобетонов, приводящих к их деградации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутова, В. В. Исследование старения горячего и теплого асфальтобетонов [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. В. Бутова. – Харьков : ХАДИ, 1971. – 26 с.
2. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
3. Шестеркин, В. Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 8. – С. 133–135.
4. Братчун, В. И. О факторах и этапах старения дегтебетонных смесей и дорожных дегтебетонов [Текст] / В. И. Братчун, Д. В. Гуляк, В. Л. Беспалов // Современные проблемы строительства : Ежегодный науч.-техн. сб. / Донецкий ПромстройНИИпроект. – 2009. – Вып. 7(12). – С. 179–185.
5. Бахрах, Г. С. Старение асфальтобетонных покрытий и пути его замедления [Текст] / Г. С. Бахрах. – Труды ГипроДорНИИ. – М., 1974. – Вып. 9. – С. 84–96.
6. Гельфанд, С. И. Устойчивость асфальтобетона и дегтебетона в зависимости от климатических факторов [Текст] / С. И. Гельфанд. – М. : Автотрансиздат, 1957. – 16 с.
7. Базжин, Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / Л. И. Базжин. – Харьков : ХАДИ, 1974. – 24 с.
8. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.
9. Дорожные органические вяжущие как олигомер-полимерные коллоидные системы [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – № 12 (143). – М. : МГСУ, 2010. – С. 30–32.
10. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК-, МФ- и масс – спектроскопии в органической химии [Текст] / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : изд. Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
11. 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 національної академії будівництва і архітектури : Зб. наук. праць. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 22–23.
12. Снит, А. Супутник механіка. Физико-химические свойства, методики, библиография [Текст] : Пер. с англ. / А. Снит, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
13. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов [Текст] / С. А. Апостолов. – Л. : Изд. Лен. ун-та, 1988. – С. 90–93.

14. Печеный, Б. Г. Битум и битумные композиции [Текст] / Б. Г. Печеный. – М. : Химия, 1980. – 256 с.
15. Эммануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров [Текст] / Н. М. Эммануэль, А. Л. Бугаченко. – М. : Наука, 1982. – 360 с.
16. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров [Текст] / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М. : Мир, 1988. – 446 с.
17. Джонс Н. Применение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеивания для выявления строения молекул / Н. Джонс, К. Сандфори [Текст] / Примение спектроскопии в химии : сб. статей под ред. В. М. Сахарова. – М. : ИЛ, 1959. – 326–327 с.

Получено 05.12.2013

В. І. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, О. А. СТУКАЛОВ

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО І ЕКСПЛУАТАЦІЙНОГО СТАРІННЯ ДОРОЖНІХ ОРГАНОБЕТОНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Стаття присвячена теоретичному і експериментальному встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів старіння сумішей і бетонів на органічних в'яжучих у процесі виробництва, термостатування в термосбункерах, транспортування до місця укладання в конструктивні шари дорожнього одягу в умовах експлуатації покриттів з асфальто- і дьогтебетоних сумішей. З використанням методу експериментально-статистичного моделювання встановлено визначальну роль температури приготування на інтенсивність технологічного старіння дьогтебетонної суміші, вплив якої на порядок вище від часу приготування (фактори варіювання – температура приготування 105–106 °С, час приготування 1–3 хвил.). Інтенсивність технологічного старіння гарячих дьогтебетонних сумішей не залежить від складу дисперсійного середовища в'яжучого (кам'яновугільна смола або антраценове масло). Інтенсивність старіння на кварцовому мінеральному порошку суттєво вище, ніж на вапняковому. З підвищенням температури приготування суміші температурний інтервал ущільнення зміщується від 70 до 100 °С. Нормативна щільність бетону у покритті нежорсткого дорожнього одягу із сумішей, що приготовлені при температурах вище 130 °С, не забезпечується. Встановлено, що інтенсивність технологічного старіння дьогтебетонних сумішей визначається випаром легкокиплячих речовин γ-фракції (визначальний чинник), оксиполіконденсацією речовин дьогтю, капілярною фільтрацією складових кам'яновугільних в'яжучих в пори мінеральних матеріалів. Побудовано узагальнену залежність інтенсивності старіння дьогтебетонних сумішей в процесі виробництва, термостатування в термосбункерах, при транспортуванні до місця укладання і в процесі прискореного теплового старіння в кліматичній камері ШП-1 при 60 °С та ультрафіолетовому опроміненні. Залежно від в'язкості кам'яновугільного дьогтю розраховано річний еквівалент часу старіння дьогтебетонного покриття в умовах експлуатації. Визначено строк служби дьогтебетонного покриття щодо улаштування захисних поверхневих тонкошарових покриттів, наприклад з використанням литих емульсійно-мінеральних сумішей.

старіння асфальтов'яжучих речовин (АВВ), органобетоних сумішей і органобетоніов, ІК-спектроскопія застарілих АВВ, прогнозування довговічності органобетонів

VALERY BRATCHUN, MIXAIL PAKTER, VITALY BESPALOV, ALEKSANDR STUKALOV

PATTERNS OF TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL AGING ROAD ORGANIC CONCRETE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The article is devoted to theoretical and experimental establishment of the laws of physical and chemical processes of aging mortar and concrete on organic binders in the production process, temperature control in termosbunkerah, transportation to the place of installation in the construction of the pavement in the operating conditions of the coating asphalt and tarmacadam mixtures. Using the method of experimental and statistical modeling identified the decisive role of temperature on the rate of production of aging tarmacadam mixture, the effect of which is much higher production time (varying factors – temperature production of 105–165 °C, the production time of 1–3 min). Intensity tarmacadam hot aging process is not dependent on mixtures of binder dispersion medium (coal tar oil or anthracene). Intensity aging silica filler is considerably higher than mineral limestone powder. With increasing temperature the production of compounds sealing temperature range is shifted from 70 to 100 °C. Regulatory density concrete pavement nonrigid coating of blends which are cooked at a temperature above 130 °C is not provided. The intensity of the aging process tarmacadam mixtures determined by the evaporation of low-boiling substances γ-fraction (the determining factor), oksipolikondensatsiey tar substances and capillary filtration components of coal in the pores of the mineral binder materials. A generalized dependence of aging tarmacadam mixtures in the

production process thermostating termosbunkerah, during transportation to the place of installation in the pavement and the layers during accelerated heat aging in a climatic chamber SP-1 at 60 °C and UV irradiation. Depending on the viscosity of coal tar calculated annual equivalent aging time tarmacadam coating conditions. Defined the life of the coating to the device tarmacadam surface of thin-layer protective coatings, for example, with the use of cast emulsion-mineral mixtures.
aging asphalt-binders substances (ABB), and mixtures organic concrete, infrared spectroscopy aged ABB, forecasting durability organic concrete

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

Пактер Михайло Костянтинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'яжучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Беспалов Віталій Леонідович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів 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.

Стукалов Олександр Анатолійович – аспірант, асистент кафедри автомобільних доріг і аеродромів 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.

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

Пактер Михаил Константинович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

Беспалов Виталий Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов 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.

Стукалов Александр Анатольевич – аспирант, ассистент кафедры автомобильных дорог и аэродромов 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.

Bratchun Valery – DSc (Eng.), Professor, the Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; eleboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Pakter Mixail – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent

and complex microstructure modification of concretes; eleboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Bespalov Vitaly – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for a production road-build materials of compositions, used for building of structural layers of non-rigid travelling clothes of highways of the promoted longevity.

Stukalov Aleksandr – post-graduate student, assistant, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non-rigid travelling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.

УДК 691.5

П. В. КРИВЕНКО, О. Ю. КОВАЛЬЧУК
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури

ГІБРИДНІ ЛУЖНІ ЦЕМЕНТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Існуючі уявлення на механізми гідратації та формування властивостей лужних цементів не повною мірою дозволяють описати процеси, що протікають при гідратації розроблених матеріалів. Пов'язано це з недостатньою чутливістю приладів фізико-хімічного аналізу, які традиційно використовувалися у цій сфері. Роботи вітчизняних і зарубіжних фахівців дозволили виділити певну частину лужних цементів за характером новоутворень і віднести їх до гібридних систем, в яких основні властивості забезпечуються новоутвореннями складу RCAS-H. Такі системи можуть характеризуватися широким спектром спеціальних властивостей.

лужні цементи, структуроутворення, гібридні цементи, зола, шлак

ВСТУП

Вимоги сучасної світової економіки та розвитку суспільства вимагають приділяти значну увагу розробці та впровадженню у промисловості нових ефективних матеріалів, які б відповідали критеріям концепції сталого розвитку. В галузі будівництва та будівельних матеріалів значна увага повинна бути приділена дослідженню можливості заміни традиційного портландцементу, який є високо енерго- та ресурсоємним матеріалом, на нові, більш економічні та екологічні в'яжучі матеріали. Такі цементи мають характеризуватись експлуатаційними показниками на рівні традиційного портландцементу або перевищувати його. Найбільш перспективними матеріалами. З цієї точки зору, є розроблені науковою школою проф. Глуховського лужні цементи.

Важливою ознакою таких цементів є можливість використовувати як сировину для виготовлення до 90 % промислових відходів (від маси сировини). Такий підхід дозволяє покращувати стан навколишнього середовища шляхом утилізації великотоннажних промислових відходів, знизити рівень шкідливих викидів в атмосферу шляхом зменшення кількості або уникнення високотемпературних технологічних процесів, зберігати корисні копалини та отримувати матеріали з унікальними експлуатаційними властивостями.

Перспективність розробки та впровадження таких матеріалів підтверджується більш ніж 50-річним досвідом робіт у цій сфері.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

Багаторічні дослідження процесів структуроутворення та властивостей лужних цементів та в'яжучих речовин дозволили розробити класифікацію таких матеріалів [1], згідно із якою лужноактивовані цементи поділяються на два класи. Для першого класу характерні новоутворення складу R-Al-Si-H_2O (надалі – R-A-S-H, де R – Na^+ або K^+), для другого класу визначальними є новоутворення у вигляді низькоосновних гідросилікатів кальцію складу Ca-Si-H_2O (надалі – C-S-H), що є близькими до новоутворень традиційного портландцементу. Матеріали першого класу характеризуються певною складністю у виготовленні та застосуванні, підвищеною вартістю, а тому застосовуються переважно для виготовлення спеціальних матеріалів та конструкцій (вогне- та жаростійкі бетони, обмазки, клейові суміші). Цементи другого класу переважно використовуються для створення матеріалів загальнобудівельного призначення.

© П. В. Кривенко, О. Ю. Ковальчук, 2014

Проте така термінологія описує, так би мовити, крайні випадки широкої гами лужних цементів і не описує існування ще одного класу матеріалів, продукти гідратації якого представлені новоутвореннями R-Ca складу, що і забезпечують широкий спектр властивостей таких матеріалів. Існування таких матеріалів було неодноразово підтверджено в роботах вітчизняних та зарубіжних науковців, було вивчено властивості таких систем, проте рівень чутливості існуючих приладів фізико-хімічного аналізу не давав можливості дослідити детально процеси структуроутворення таких систем та пов'язати між собою фазовий склад новоутворень та експлуатаційні характеристики матеріалів. За фазовим складом продуктів гідратації, що визначають основні експлуатаційні властивості, запропоновані цементи можна віднести до гібридних цементів.

В загальному випадку, за фазовим складом новоутворень та основністю продуктів гідратації цементи можна розділити на такі групи (рисунок 1): фазовий склад новоутворень представлений низькоосновними гідросилікатами кальцію (традиційні портландцементи); представлений змішаним складом новоутворень натрієво(калієво)-кальцієвого складу (гібридні цементи); новоутвореннями натрієвого (калієвого) складу (геоцементи).

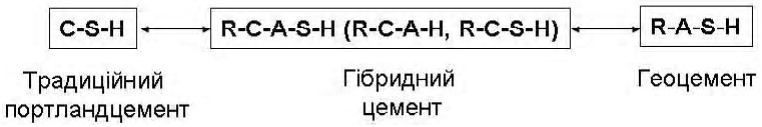


Рисунок 1 – Фазовий склад новоутворень цементів.

Матеріали, фазовий склад новоутворень яких представлений низькоосновними гідросилікатами кальцію, знайшли широке застосування у сучасному будівництві, проте також мають велику гаму недоліків. Для традиційного портландцементу це в першу чергу наявність великої кількості незв'язаного $Ca(OH)_2$, який має здатність зв'язуватись у новоутворення карбонатного типу та етрингіт у затверділому камені, призводячи до деструкційних процесів всередині штучного каменю. Такі матеріали характеризуються підвищеним ступенем вилуговування, який обмежує або робить неможливим їх використання для створення жаро- та вогнестійких конструкцій або як матриць для утилізації токсичних та радіоактивних відходів. Крім того, через значний показник екзотермії такі матеріали мають обмеження при використанні для зведення масивних бетонних конструкцій.

Матеріали, продукти гідратації яких представлені новоутвореннями типу R-A-S-H, характеризуються достатньо складною технологією виготовлення, що потребує підвищеної температури приготування та формування композицій (85–150 °C), складною процедурою підготовки сировинних матеріалів та формооснащення, підвищеною усадкою при висиханні, тому такі матеріали не можуть бути ефективно використані для загальнобудівельного призначення. Такі системи доцільно використовувати для створення матеріалів спеціального призначення (жаро-, вогне-, корозійностійких конструкцій, клейових сумішей з підвищеною адгезією тощо).

В представленій роботі виконана спроба узагальнити результати багатьох досліджень та встановити зв'язок між компонентним складом цементів, фазовим складом новоутворень та властивостями систем.

Як сировинні матеріалипри проведенні досліджень використовували велику гаму промислових відходів, представлених доменними гранульованими шлаками, кислими золами (клас F за ASTM), як лужні компоненти використовували кальциновану соду, мета- силікат натрію, рідинні стекла різного силікатного модулю та густини, їдкий натрій та поташ [3–5].

Як основні компоненти гібридних лужних цементів переважно використовують гранульовані доменні шлаки та кислі паливні золи, а також лужні компоненти різного походження (рисунок 2). Різниця між процесами структуроутворення в таких системах полягає в тому, що для шлаколужних систем отримання гібридних цементів можливе за рахунок введення до складу цементу додаткових носіїв алюмінію (шляхом введення паливних зол, різноманітних глин, глиноземистого цементу, метакаоліну тощо), а для зололужних цементів – за рахунок насичення системи носіями кальцію (оскільки кислі паливні золи за звичайних умов тверднення не показують високих в'яжучих властивостей навіть за рахунок використання лужної активації).

Згідно з результатами проведених досліджень [2–6], сутність процесів структуроутворення гібридних лужних цементів може бути представлена наступним чином: на початковому етапі гідратації відбувається утворення C-S-H-гелю внаслідок наявності високолужного середовища та R-A-S-H

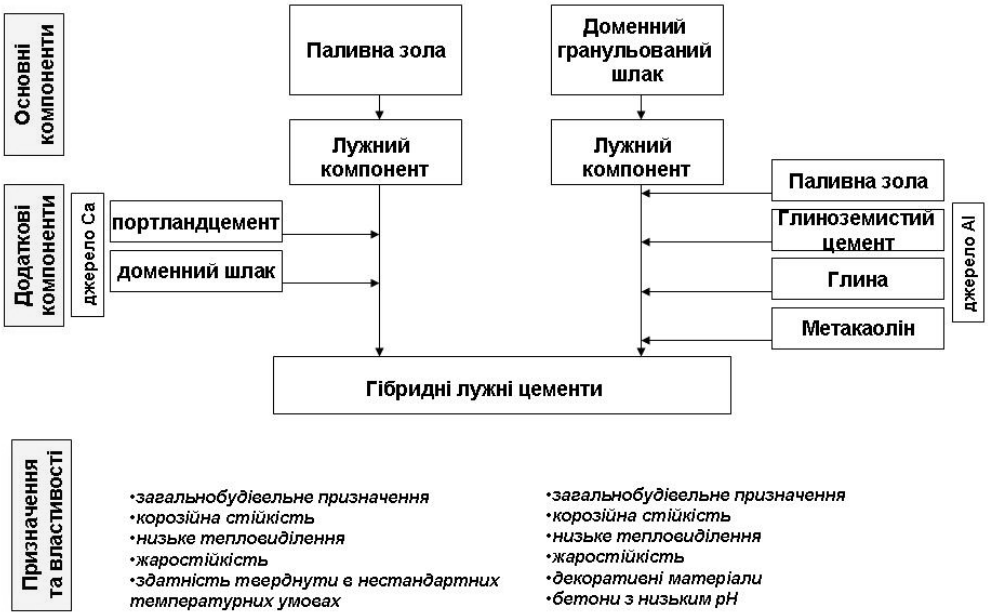


Рисунок 2 – Принципова схема отримання гібридних лужних цементів.

гелю, причому розчинені у воді іони кальцію видозмінюють структуру такого гелю, частково замінюючи натрій на кальцій та обумовлюючи утворення R-C-A-S-H гелю. В роботах [2, 3] показано можливість співіснування одночасно обох типів таких гелів. У загальному випадку підвищена лужність середовища зсуває рівновагу у бік утворення більшої кількості C-A-S-H гелю, тоді як висока концентрація іонів алюмінію та силіціуму в таких системах зумовлює формування саме гібридних новоутворень. Результати досліджень [2] показали, що формування гібридних фаз має місце при співвідношенні $0{,}72 < CaO / SiO_2 < 1{,}94$ та $0 < Al_2O_3 / SiO_2 < 0{,}1$. Також можливим є співіснування у таких системах рівноважних кількостей C-S-H та R-A-S-H гелів у чистому вигляді.

Введення великої кількості алюмосилікатного компоненту на заміну основних складових шлаколужного цементу призводить до різкого підвищення водопотреби цементного тіста за рахунок розвинутої питомої поверхні зол та глин. Такі технологічні особливості можуть бути використані для систем, де необхідно використовувати підвищені значення В/Ц з точки зору технологічності виробничого процесу та збереження достатньої кількості води для нормального протікання процесів гідратації, зокрема у складі оздоблювальних матеріалів типу мінеральних фарб, шпаклівок та розчинів, а також для цементних розчинів, призначених для транспортування, заливання та перекачування.

Відомо також, що лужні цементи є найкращим в'яжучим матеріалом для створення матриць для утилізації рідких, небезпечних для життя та навколишнього середовища, відходів. До таких відходів можна віднести гальванічні шлами, рідкі радіоактивні відходи атомних електростанцій тощо. В таких системах іони небезпечних металів надійно хімічно фіксуються у матриці новоутворень лужних цементів, які представлені продуктами гідратації типу низькоосновних гідросилікатів кальцію та натрію, ксонотлітом, томсонітом, гідронефеліном та ін. Підвищення В/Ц в таких системах дозволяє підвищити рівень наповнення матриці шкідливими елементами.

Гібридні лужні цементи можуть біти використані у багатьох галузях промисловості будівельних матеріалів: окрім означених вище напрямків утилізації рідких радіоактивних відходів атомних електростанцій та токсичних відходів, штукатурних, шпаклювальних розчинів, мінеральних фарб, жаро- і вогнестійких розчинів та бетонів, корозійностійких матеріалів, бетонів з низьким тепловиділенням та здатних тверднути при нестандартних температурних режимах, такі матеріали також можуть бути використані для створення цементів і бетонів загальнобудівельного та спеціального призначення. Крім того, за рахунок підвищеної пластичності та зниженої усадки при висиханні такі системи можуть бути використані для створення тампонажних систем, розчинів та бетонів, здатних до розширення, заповнювачів швів, бетонів з пониженим pH тощо.

ВИСНОВКИ

Вперше на пострадянському просторі вводиться термін «гібридні лужні цементи», який відноситься до лужних цементів із змішаним натрієво-кальцієвим складом продуктів гідратації, які визначають його характеристики. Показано визначну роль новоутворень саме R-C-A-S-H та R-C- S-H складу на формування основних та спеціальних властивостей таких цементів. Визначено перспективні шляхи використання матеріалів на їх основі для загальнобудівельного та спеціального призначення, зокрема у вигляді матриць для утилізації небезпечних рідких відходів, для створення декоративних матеріалів, тампонажних розчинів, тощо.

Acknowledgement. This outcome has been achieved with financial support of the research plan SUPMAT – Promotion of Further Education of Research Workers from Advanced Building Material Centres CZ.1.07/2.3.00/20.0111.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кривенко, П. В. Лужні цементи: термінологія, класифікація, галузі застосування [Текст] / П. В. Кривенко // Будівельні матеріали і конструкції. – 1995. – № 1. – С. 23–24.
2. Caijun Shi, A. Fernandez-Himenez, Angel Palomo. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement [Текст] / Caijun Shi, A. Fernandez-Himenez, Angel Palomo // Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. July 2011. – 2011. – Volume 41, Issue 7. – P. 750–763.
3. Palomo, Angel. Alkaline activation of fly ashes : NMR study of the reaction products [Текст] / Angel Palomo, Santiago Alonso, Ana Fernandez-Himenez // Journal of American ceramic society. – 2004. – No. 87 (6). – P. 1141–1145.
4. Грабовчак, В. В. Лужні золовмісні цементи та бетони на їх основі [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 строительные материалы и изделия / В. В. Грабовчак. – Київ, 2013. – 20, [1] с.
5. Provis, John. Binder chemistry – blended systems and intermediate Ca content [Текст] / L. John Provis, A. Susan Bernal// State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Chapter 5. – 2013.
6. Ковальчук О. Ю. Пінобетон на основі лужного портландцементу [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 строительные материалы и изделия / О. Ю. Ковальчук. – Київ, 2008. – 20, [1] с.

Отримано 06.12.2013

П. В. КРИВЕНКО, О. Ю. КОВАЛЬЧУК

ГИБРИДНЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ЦЕМЕНТЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

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

Существующие представления о механизме гидратации и формирования свойств щелочных цементов не в полной мере позволяют описать процессы, протекающие при гидратации разработанных материалов. Связано это с недостаточной чувствительностью приборов физико-химического анализа, которые традиционно использовались в данной сфере. Работы отечественных и зарубежных специалистов позволили выделить определенную часть щелочных цементов по характеру новообразований и отнести их к гибридным системам, в которых основные свойства обеспечиваются новообразованиями состава R-C-A-S-H. Такие системы могут характеризоваться широким спектром специальных свойств.

щелочные цементы, структурообразование, гибридные цементы, зола, шлак

PAVEL KRYVENKO, OLEKSANDR KOVALCHUK

HYBRID ALKALI CEMENTS: STRUCTURE AND PROPERTIES

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

Existing views on the mechanisms of formation and hydration properties of alkali cements does not fully allow us to describe the processes occurring in some parts of the developed materials. This is due to insufficient sensitivity of the instruments of physical and chemical analysis, which is traditionally used in this area. Operation of domestic and foreign experts allowed to allocate a certain part of the nature of the alkali

cements tumors and take them to hybrid systems, in which the main properties are provided neoplasm of RCAS-H. Such systems are characterized by a wide range of special properties.
alkali activated cements, structure formation, hybrid cements, fly ash, slag

Кривенко Павло Васильович – доктор технічних наук, професор кафедри будівельних матеріалів та виробів, директор Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка наукових основ та технології отримання цементів нового покоління, зокрема, лужних цементів, та бетонів для загально будівельного та спеціального призначення на їх основі.

Ковальчук Олександр Юрійович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка складів та технологій отримання лужних цементів та бетонів на їх основі загально будівельного та спеціального призначення, зокрема на основі паливних зол.

Кривенко Павел Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и изделий, директор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка научных основ и технологий получения цементов нового поколения, в частности, щелочных цементов, и бетонов на их основе для общестроительного и специального применения.

Ковальчук Александр Юрьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка составов и технологий получения щелочных цементов и бетонов на их основе для общестроительного и специального применения, в том числе, на основе топливных зол.

Kryvenko Pavel – DSc (Eng.), Professor of Building Materials Department, director of V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of theoretical backgrounds and technologies of manufacture of cements of new generation, including alkali activated cements, and concretes on their basis for common and special application.

Kovalchuk Oleksandr – PhD (Eng.), senior researcher of V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of compositions and technologies of alkali activated cements and concretes on their basis for common and special application, including materials on fly ash basis.

УДК 691.5

П. В. КРИВЕНКО, В. В. ГРАБОВЧАК
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, м. Київ

ВПЛИВ РЕДИСПЕРГУЮЧИХ І ГІДРОФОБІЗУЮЧИХ ДОБАВОК У СКЛАДІ БЕТОНУ НА ОСНОВІ ЗОЛОЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ЗДАТНІСТЬ ТВЕРДНУТИ В НЕСТАНДАРТНИХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВОЛОГІСНИХ УМОВАХ

Серед різноманітних типів цементів, які містять у своєму складі значну кількість промислових відходів великий інтерес викликають лужні цементи на основі паливних зол та шлаків. Однак зололужні цементи відрізняються від шлаколужних уповільненими процесами структуроутворення, це потребує більших затрат часу і відповідних умов на початкових етапах тверднення, що обмежує галузі застосування лужних цементів на основі паливних зол. В результаті проведених досліджень розроблено технологічні методи догляду за бетоном на основі зололужних цементів шляхом використання добавок гідрофобізуючої та редиспергуючої плівкоутворюючої дії, які дозволяють уникнути укривання поверхні, зволоження тощо. Визначено оптимальні сфері застосування зололужних цементів як при виробництві збірних бетонних і залізобетонних виробів, так і в монолітному будівництві в різних температурно-вологісних умовах.

зола, лужні цементи, редиспергуюча добавка, гідрофобізуюча добавка, температурно-вологісні умови

ВСТУП

Сучасний розвиток монолітного будівництва є домінуючим методом в загальній структурі будівельного комплексу. Цьому сприяють комплексна механізація і індустріалізація технологічних процесів приготування, доставки, подачі і укладання бетонної суміші, застосування прискорених методів твердіння при всесезонному виконанні робіт.

Очевидно, що одним з найбільш перспективних напрямів будівельного матеріалознавства є створення будівельних матеріалів на основі відходів промисловості, які характеризуються покращеними технологічними і експлуатаційними властивостями. Оскільки основними завданнями будівельної галузі є зменшення використання енергетичних та сировинних ресурсів, утилізація вторинних матеріалів та будівельних елементів і охорона довкілля. Тому, враховуючи дані проблеми, науковці намагаються розробити нові енергоощадні технології виготовлення будівельних матеріалів зі значним вмістом промислових відходів, таких як паливні золи та шлаки [1, 2].

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Використання значної кількості золи у складі цементів може бути проблематичним, враховуючи нестабільність хіміко-мінералогічного складу даних відходів, і як наслідок штучний камінь характеризується уповільненим набором міцності в ранній період тверднення та погіршенням експлуатаційних характеристик. Тому виникає необхідність у поглибленні досліджень в напрямку покращення технологічних і експлуатаційних властивостей бетонів зі значним вмістом паливних зол теплових електростанцій.

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ І ПУБЛІКАЦІЙ

Найбільш ефективними для створення будівельних матеріалів зі значним вмістом паливних зол слід вважати розроблені зололужні цементи [3–7]. Аналіз літературних джерел показав, що лужні

© П. В. Кривенко, В. В. Грабовчак, 2014

цементи з використанням паливних зол та бетони на їх основі можуть задовольняти потребу в якісних будівельних матеріалах, але уповільнений набір міцності на початкових етапах тверднення зололужних цементів обмежують їх застосування у складі бетонів, які тверднуть при понижених або підвищених температурах. Це обумовлено тим, що відбувається масопереносення лужних іонів у бетоні на основі лужних золовмісних цементів на його поверхню, що призводить до втрати міцності і погіршення експлуатаційних властивостей.

МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ

Вивчення впливу редиспергуючих та гідрофобізуючих добавок у складі бетону на основі лужних золовмісних цементів на здатність тверднути в різних температурно-вологісних умовах.

СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За сировинні матеріалі було обрано низькокальцієву золу Ладижинської ТЕС, розмелену до питомої поверхні 8 000 см^2/г за Блейном, як лужний компонент використовували карбонат натрію технічний. Для активації системи застосовували портландцемент ПЦ І-500 виробництва ПАТ «Волиньцемент» з питомою поверхнею за Блейном 3 800 см^2/г та гранульований доменний шлак ПрАТ «ММК ім. Ілліча» розмелений до питомої поверхні за Блейном 4 500 см^2/г. Для покращення технологічних характеристик використовували пластифікуючу добавку. Хімічний склад вихідних сировинних компонентів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	Na_2O %	K_2O %	в. п. п %
Зола	51,08	24,8	13,67	3,12	1,83	0,08	0,60	1,90	1,50
ПЦ І-500	23,4	5,17	4,12	64,13	0,88	0,55	0,41	0,33	0,20
Шлак	40,0	5,91	0,32	46,98	5,87	1,62	–	–	–

У цих дослідженнях були розглянуті важкі бетони на основі лужних золовмісних цементів, класифікованих за [8] як лужний пуцолановий цемент ЛЦЕМ III-З, лужний композиційний цемент ЛЦЕМ V. Лужні цементи готували окремим помелом золи, шлаку та змішуванням всіх компонентів з додаванням лужного компонента та пластифікуючої добавки у кульовому млині. Склад лужних золовмісних цементів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Склад лужних золовмісних цементів

Тип цементу	Компоненти, %				
	Зола	ПЦ І–500	Шлак	Лужний компонент	Пластифікуюча добавка
ЛЦЕМ III–З	66,2	28,4	–	Na_2CO_3 – 4,7	0,7
ЛЦЕМ V	56,7	9,5	28,4	Na_2CO_3 – 4,7	0,7

Підбір складу та виготовлення зразків лужного бетону виконували згідно з ДСТУ Б В. 2.7-69-98 та ДСТУ Б В. 2.7-96-2000. Для покращення технологічних і експлуатаційних властивостей при твердненні в нестандартних температурно-вологісних умовах як модифікуючі добавки використовували гідрофобізатор стеарат кальцію та редиспергатор «Neolith P 6000». Приготування бетонних сумішей здійснювали змішуванням вихідних компонентів у лабораторному змішувачі об'ємом 20 літрів.

В ході досліджень бетони, моделюючи поширені ситуації в технології бетонування будівельних конструкцій, витримували в таких режимах:

– нормальні умови (t = 20±2 °С, W = 100 %);
– повітряно-сухе середовище (t = 20±2 °С, W = 45–50 %);
– підвищені температури (t = +30 °С, W = 20 %);
– при перемінній денній температурі: t = +5 °С вночі та t = + 20 °С вдень;
– при перемінній місячній температурі: t = + 5 °С протягом перших 7 днів, надалі – в повітряно-сухих умовах (t = 20±2 °С, W = 45–50 %);
– при постійній низькій температурі (t = +5 °С, W = 90 %).

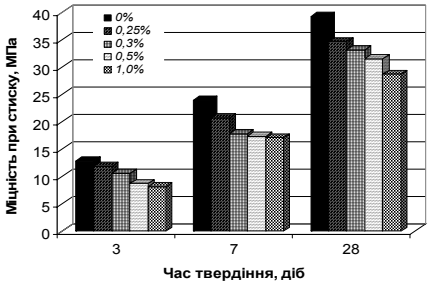
Визначання структури штучного каменю на основі лужних золовмісних цементів було виконано за допомогою електронної мікроскопії та зондового аналізу.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

На першому етапі досліджень було розроблено і оптимізовано склади лужних золовмісних цементів марки М400...М500 та склади важких бетонів, які характеризуються міцністю в межах 33,2...39,1 МПа клас С25/30 [9] на 28 добу тверднення, низькими показниками екзотермії (Q = 185...320 Дж/г), високою корозійною стійкістю в сульфатних середовищах ($К_с$ = 0,74...1,45). Отримані показники забезпечуються коригуванням основності в'яжучої системи, синтезом в мікроструктурі низькоосновних гідросилікатів і лужних гідроалюмосилікатних сполук з високою щільністю і низькою пористістю макроструктури бетону, яка не перевищує 4 %.

Подальші дослідження були спрямовані на розроблення технологічних методів догляду за бетоном на основі лужних золовмісних бетонів, які тверднуть в різних температурно-вологісних умовах. В ході досліджень було вивчено ефективність використання редиспергуючої та гідрофобізуючої добавок в складі розроблених бетонів на основі лужних золовмісних цементів та визначено оптимальну кількість добавки при твердненні бетонів в повітряно-сухих умовах (t =20±2 °С, *W* =45–50 %) без додаткового догляду за бетоном (рис. 1).

а) Neolith P 6000



б) стеарат кальцію

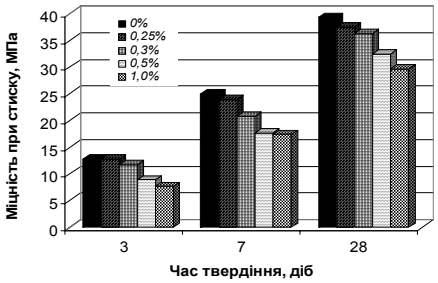


Рисунок 1 – Зміна міцності бетону на основі цементу ЛЦЕМ V залежно від виду і вмісту редиспергуючої та гідрофобізуючої добавок: а) Neolith P 6000; б) стеарат кальцію.

За результатами фізико-механічних досліджень показано (рис. 1), що досліджувані бетони характеризуються міцністю на 3 добу тверднення в межах 9,6...12,3 МПа, а на 28 добу тверднення в повітряно-сухих умовах – 33,6...36,5 МПа (клас бетону С25/30), при цьому оптимальний вміст добавок знаходиться в межах 0,25...0,30 % за масою.

Для визначення впливу дії редиспергуючої та гідрофобізуючої добавок на інтенсифікацію процесів структуроутворення і оцінки розподілення Na_2O всередині системи було проведено зондовий аналіз зразків штучного каменю, які тверднули в різних температурно-вологісних умовах. Результати досліджень засвідчили, що бетон, у складі якого використовували добавки гідрофобізуючої то редиспергуючої дії, характеризується значно нижчою концентрацією Na_2O, ніж бетон без добавок. Це вказує на те, що внаслідок введення до складу бетону даних добавок уповільнюється масопереносення лужних іонів, що сприяє зв'язуванню їх у нерозчинні сполуки і впливає в першу чергу на інтенсивність протікання процесів структуроутворення (рис. 2).

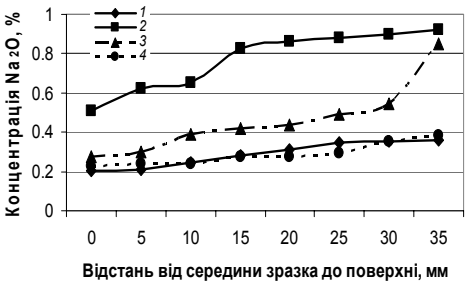
За допомогою електронної мікроскопії було досліджено структуру штучного каменю на основі лужних золовмісних цементів як з використанням добавки, так і без добавок (рис. 3).

За результатами досліджень (рис. 3) відмічено, що бетони, до складу яких вводили редиспергуючу і гідрофобізуючу добавки, характеризуються наявністю плівки на поверхні, такі бетони характеризуються більш щільною і однорідною структурою, а також швидкими темпами нарощування міцності у ранньому віці при понижених температурах.

Таким чином, проведені дослідження дозволили розробити технологію виготовлення бетонів в різних температурно-кліматичних умовах. Наступним етапом роботи було дослідження зміни міцності при стиску в часі бетонів на основі зололужних цементів в різних температурно-вологісних умовах (рис. 4). Як склад для порівняння було обрано шлакопортландцемент ШПЦ III/А-400.

Результати фізико-механічних досліджень (рис. 4) показали можливість використання бетонів на основі зололужних цементів в умовах підвищених або понижених температур. Так, бетон на основі цементу ЛЦЕМ III-З (рис. 4, а) ефективно використовувати як в нормальних умовах тверднення, так і при змінній температурі протягом місяця, бетон характеризується міцністю на 28 добу тверднення в межах 31,8...34,6 МПа. Підвищена температура (*t* = +30 °С) сприяє підвищенню початкової

а) повітряно-сухі умови (t = 20±2 °С, W = 45–50 %)



б) постійно низька температура (t = +5 °С, W = 90 %)

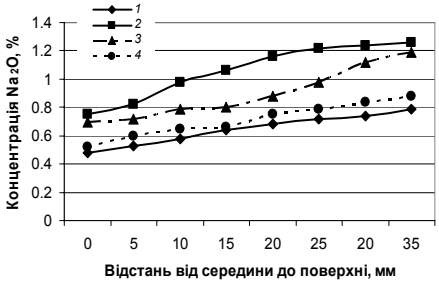


Рисунок 2 – Діаграми масопереносеня Na_2O в бетоні у віці 28 діб на основі цементу: 1 – ЛЦЕМ III-З – добавка стеарат кальцію, 2 – ЛЦЕМ III-З, 3 – ЛЦЕМ V, 4 – ЛЦЕМ V – добавка «Neolith».

а) б) в)

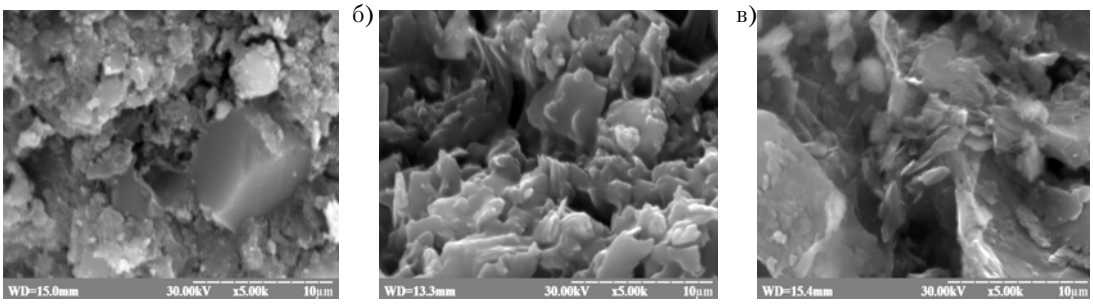


Рисунок 3 – Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі цементу ЛЦЕМ V-400 після 28 діб тверднення: а) без добавок; б) зі стеаратом кальцію; в) з «Neolith P 6000».

міцності на 3 і 7 добу тверднення, однак в подальшому зростання міцності уповільнюється. Сухі умови, перемінна температура протягом доби і низька температура (t = +5 °С) обумовлюють погіршення міцності на всіх термінах тверднення майже на 20 %, порівняно з твердненням в нормальних умовах.

Бетон з використанням цементу ЛЦЕМ V (рис. 4, б) показує дещо нижчі показники міцності у порівнянні з бетоном на основі лужного пуцоланового цементу. Проте різниця міцності залежно від умов тверднення є незначною. У віці 90 діб міцність бетону продовжує пропорційно зростати, за одним винятком: бетон, що тверднув при температурі +30 °С демонструє різке зростання міцності від 27,4 до 32,1 МПа. Використання бетону на основі шлакопортландцементу (рис. 3, в) доцільне саме в нормальних умовах тверднення. Сухі умови, підвищена температура, перемінна температура та низька температура обумовлюють погіршення міцності на усіх термінах тверднення.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведених досліджень було розроблено технологічні методи догляду за бетоном в умовах різних температур та показано, що бетони на основі лужних цементів з використанням золи демонструють меншу чутливість до несприятливих умов тверднення у порівнянні з шлакопортландцементом ШПЦ Ш/А-400, що робить їх перспективною системою для використання в монолітному будівництві.

Визначено оптимальні сфері застосування лужних золовмісних цементів як при виробництві збірних бетонних і залізобетонних виробів, так і в монолітному будівництві, яке можна вести при різних температурно-вологісних умовах. Так, при використанні лужного пуцоланового цементу забезпечується найвища міцність бетону при змінній температурі протягом місяця (t = +5 °С до 20+2 °С), а використання лужного композиційного цементу є оптимальним при бетонуванні в умовах підвищених температур (t = +30 °С).

Acknowledgment This outcome has been achieved with the financial support of the research plan SUPMAT – promotion of Further Education of Research Workers from Advanced Building Material Centres CZ. 1.07/2.3.00/20.0111.

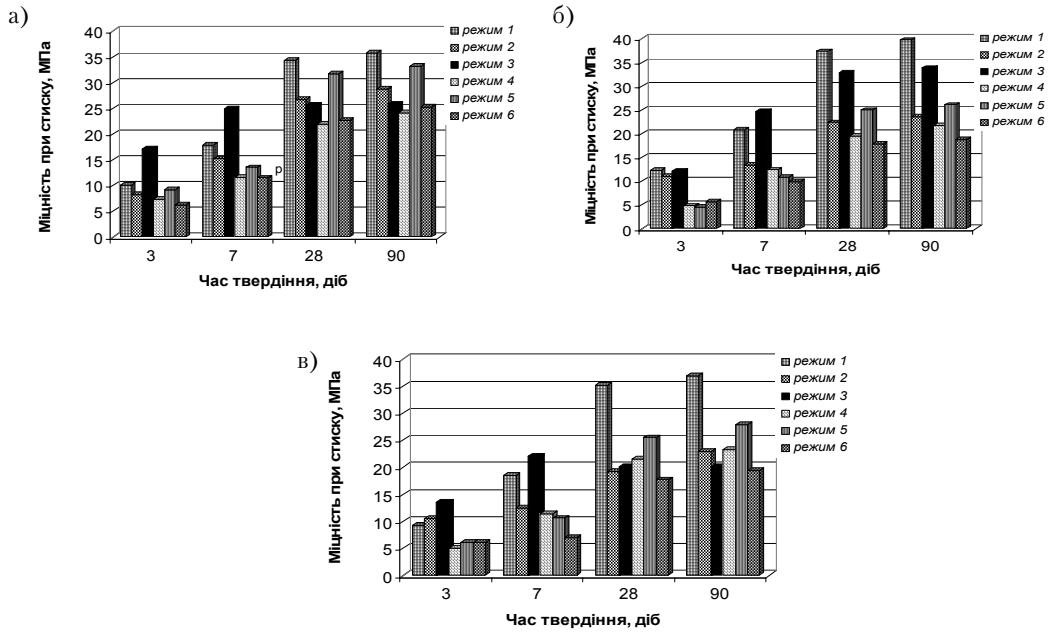


Рисунок 4 – Зміна міцності бетону в часі залежно від умов тверднення: а) «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» (ЛЦЕМ III-3); б) «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» (ЛЦЕМ V); в) ШПЦ III/А-400.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Баженов Ю. М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов [Текст] / Ю. М. Баженов, П. Ф. Шубенкин, Л. И. Дворкин. – М. : Стройиздат, 1986. – 56 с.
2. Thomas, M. D. A. The use of fly ash in concrete – a question of classification [Текст] / M. D. A. Thomas // Proc. of the International Ash Utilization Seminar. – Kentucky, October, 1997. – P. 333–342.
3. Кривенко, П. В. Золощелочные вяжущие [Текст] / П. В. Кривенко, А. Г. Рябова // Цемент, 1990. – № 11. – С. 14–16.
4. Krivenko, P. V. Fly ash – alkali cements and concretes [Текст] / P. V. Krivenko // Proc. Fourth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. – Istanbul, Turkey, 1992. – P. 721–734.
5. Krivenko, P. V. Fly Ash Based Alkaline Cements [Текст] / P. V. Krivenko, G. Yu. Kovalchuk // 3rd Internatinal Conference Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization. – Prague, 2007. – P. 349–367.
6. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков [Текст] : монография / П. В. Кривенко, Е. К. Пушкарева, В. И. Гоц, Г. Ю. Ковальчук. – Киев : ООО «ИПК Экспресс – Полиграф», 2012. – 258 с.
7. Ефективні шляхи використання паливних зол у промисловості будівельних матеріалів [Текст] / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, Г. Ю. Ковальчук, О. Ю. Ковальчук // Будівництво. Наука. Проект. Економіка : Науково-виробничий журнал. – Київ, 2013. – В. 1(13). – С. 18–25.
8. ДСТУ Б В. 2.7-181:2009. Цементи лужні. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-24-95 ; чинний від 2009-08-01. – К. : Мінрегіонбуд України, 2009. – 11 с.
9. ДСТУ Б В. 2.7-25:2011. Бетони важкі лужні. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-25-95 ; чинний від 01.01.2012. – К. : Мінрегіон України, 2011. – 12 с.

Отримано 09.12.2013

П. В. КРИВЕНКО, В. В. ГРАБОВЧАК

ВЛИЯНИЕ РЕДИСПЕРГУЮЩИХ И ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ БЕТОНА НА ОСНОВЕ ЗОЛОЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЕТЬ В НЕСТАНДАРТНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ

Научно-исследовательский институт вяжущих материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры, г. Киев

Среди различных типов цементов, содержащих в своем составе значительное количество промышленных отходов, большой интерес вызывают щелочные цементы на основе топливных зол и шлаков. Однако золощелочные цементы отличаются от шлакощелочных замедленными процессами

структурообразования, требуя больших затрат времени и соответствующих условий на начальных этапах твердения, что ограничивает область использования щелочных цементов на основе топливных зол. В результате проведенных исследований разработаны технологические методы ухода за бетоном на основе золощелочных цементов путем использования гидрофобизирующих и редиспергующих пленкообразующих добавок, которые позволяют избежать укрытия поверхности, увлажнения и т.д. Определены оптимальные области применения золощелочных цементов как при производстве сборных бетонных и железобетонных изделий, так и в монолитном строительстве в различных температурно-влажностных условиях.
щелочной цемент, зола, редиспергирующая добавка, гидрофобизирующая добавка, температурно-влажностные условия

PAVEL KRYVENKO, VALENTINA GRABOVCHAK

INFLUENCE OF REDISPERSIVE AND HYDROPHOBIC ADMIXTURES IN CONCRETE MIX BEASED ON FLY ASH ALKALI ACTIVATED CEMENT ON ABILITY TO HARDEN IN NOT STANDARD THERMAL-HUMIDITY CONDITIONS

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

Between different types of cements, containing in their composition a lot of industrial wastes, a huge interest attracts alkali activated cements on fly ash basis. However, fly ash alkali activated cements are differ from slag alkali activated cement by slowly structure formation processes, needing more time and correct conditions at early stages of hardening, that limits application area of alkali activated cements on fly ash basis. As a result of provided studies were developed technological methods of care for concretes based on fly ash alkali activated cements by using hydrophobic and redispersive film-forming admixtures, that make it possible to prevent surface coverage, moistening an so on. Were determined optimal application areas for fly ash alkali activated cements in manufacture of precast reinforced concretes and monolithic concrete constructions in different thermal-humidity conditions.
alkali-activated cement, fly ash, redispersive admixture, hydrophobic admixture, thermal-moisture conditions

Кривенко Павло Васильович – доктор технічних наук, професор кафедри будівельних матеріалів та виробів, директор Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка наукових основ та технології отримання цементів нового покоління, зокрема, лужних цементів, та бетонів для загальнобудівельного та спеціального призначення на їх основі.

Грабовчак Валентина Валентинівна – кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка складів та технологій отримання лужних золовмісних цементів та бетоні на їх основі які характеризуються покращеними технологічними і експлуатаційними властивостями.

Кривенко Павел Васильевич – доктор технических наук, професор кафедри строительных материалов и изделий, директор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка научных основ и технологий получения цементов нового поколения, в частности щелочных цементов, и бетонов на их основе для общестроительного и специального применения.

Грабовчак Валентина Валентиновна – кандидат технических наук, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка составов и технологий щелочных золо содержащих цементов и бетонов на их основе, характеризующихся улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Kryvenko Pavel – DSc (Eng.), director of the V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture, professor of Building materials department. Scientific interests: development of theoretical backgrounds and technologies of manufacture of cements of new generation, including alkali activated cements, and concretes on their basis for common and special application.

Grabovchak Valentina – PhD, junior of the V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of compositions and technologies of alkali activated fly ash containing cements and concretes on their basis with increased technologically related and service properties.

УДК 666.972

А. В. УШЕРОВ-МАРШАК, А. В. КАБУСЬ, И. А. МИХЕЕВ
Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО МОНИТОРИНГА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТА И БЕТОНА

Рассмотрены основные положения разработанной информационной системы температурно-временного мониторинга твердения цементов и бетонов с добавками. Предложен подход оценки эффективности добавок на твердение цементов в разных технологиях бетона. Приведены примеры оценки влияния добавок разных типов на твердение цементов.

калориметрия, температурно-временной мониторинг, эффективность добавок

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Современная технология бетона базируется на росте наукоёмкости бетоноведения за счет вовлечения в его арсенал законов фундаментальных наук – физической и коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений, средств информатики и др. [1–3]. В практику прочно входят новые нормы и термины, методы испытаний некоторых свойств, преимущественно бетонных смесей. Не секрет, что основные технологические достижения связаны с освоением высокоэффективных добавок [4].

Очевидно значительное усложнение составов и многокомпонентности цементов, добавок и самих бетонов. Остается, однако, традиционно качественный, описательный уровень большинства разделов бетоноведения в исследовательском, прикладном и образовательном аспектах. Ряд, казалось бы, самых современных представлений принимаются appriori, т. е. бездоказательно. Известны нерезультативные попытки обращения к микроуровню механизмов гидратации и действия добавок.

Явно неадекватны достигнутому технологическому уровню методы информационного обеспечения принимаемых решений в смысле оптимизации использования всё дорожающих материальных и энергетических ресурсов, а также прогнозирования свойств бетона.

Вполне естественно, что параллельно с достижениями в технологиях бетона появляются проблемы. В их числе, безусловно, нерешённая пока проблема совместимости добавок с цементами [5].

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Одно из более перспективных, на наш взгляд, направлений решения столь сложных технологических задач – температурно-временной мониторинг параметров влияния добавок на твердение цементов и бетонов методами калориметрии. Отметим бурный рост объёмов использования различных методов калориметрии в технологии бетона. Многочисленные зарубежные публикации посвящены калориметрическому мониторингу твердения цементов в присутствии добавок [6, 7]. Но практически все они также носят качественный, описательный характер фиксирования изменения показателей тепловыделения под действием добавок. Продолжаются ссылки на применение стандартизированного в США метода вычисления «зрелости» бетона – («Maturity») по температурным данным [8].

© А. В. Ушеров-Маршак, А. В. Кабусь, И. А. Михеев, 2014

ЦЕЛЬ

Разработка информационной системы температурно-временного мониторинга (ИС ТВМ) параметров влияния добавок на твердение цементных систем, которая позволит оперативно оценивать совместимость «цемент-добавка» и прогнозировать эффективность влияния добавок в разных технологиях бетона.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В основу разработки положена концепция о количественной оценке влияния добавок на показатели скорости и полноты гидратационного взаимодействия по термокинетическим данным. Температурно-временной мониторинг основан на получении и анализе информации о параметрах непрерывных температурных $\Delta T = f(\tau)$ и температурно-временных $T\tau = f(\tau)$ зависимостей твердения цементных систем. При этом мониторинг рассматривается как система непрерывного измерения, регистрации, обработки, хранения, анализа и прогноза температурных параметров с целью принятия и корректировки технологических решений.

Построена система из измерительного и информационного модулей. Измерительный модуль включает прецизионный дифференциальный микрокалориметр (рис. 1, а), используемый на исследовательском этапе, и многоканальный полуадиабатический калориметр (рис. 1, б), применяемый в практических целях.

а) б)

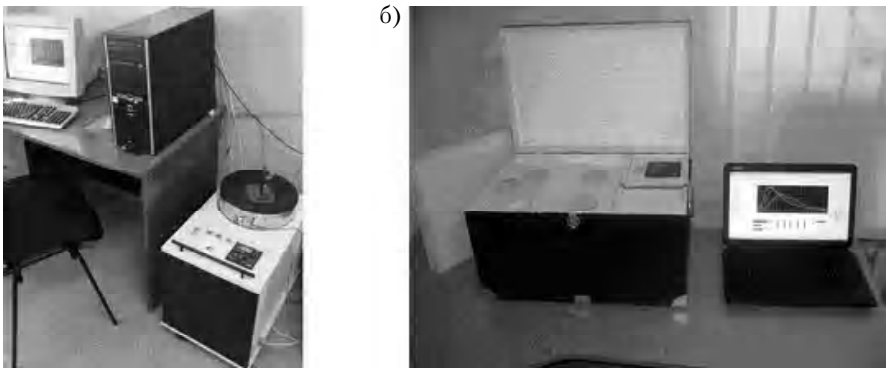


Рисунок 1 – Измерительный модуль: а) изотермический микрокалориметр; б) многоканальный полуадиабатический калориметр.

Информационный модуль представлен программным обеспечением в виде многоуровневой системы (рис. 2), которая содержит блок первичного анализа и специализированный блок. Блок первичного анализа предназначен для построения зависимостей $\Delta T = f(\tau)$ и $T\tau = f(\tau)$, выделения основных термокинетических параметров и хранения информации (рис. 3). Значимо выделение трех основных термокинетических параметров:

1) τ_i – длительность индукционного периода твердения (гидратации);
2) T_{max} – характеристика интенсивности протекания процессов;
3) $T\tau_n$ – характеристика полноты протекающих реакций в определенный промежуток времени n.

Специализированный блок позволяет оценивать эффективность влияния добавок на твердение в разных технологиях бетона. Для этого рассчитываются показатели эффективности (k_τ, k_T, $k_{T\tau}$), как отношения значений термокинетических параметров твердения исследуемых составов к аналогичным параметрам базового состава, определяются схемы влияния добавок, которые сопоставляются с технологическими задачами. Например, технологии летнего товарного бетона соответствует схема «замедление с ускорением». Всего определено 3 основные («ускорение», «замедление», «нейтральное действие») и 24 комбинированные схемы влияния добавок на кинетику твердения («ускорение-замедление», «замедление-ускорение» и т. п.). На рис. 4 представлены наиболее представительные схемы, полученные по температурным данным.

С использованием разработанной методологии температурно-временного мониторинга выполнены масштабные исследования по определению эффективности влияния добавок на твердение цементов [9]. Необходимо отметить, что принципиальные аспекты механизмов гидратации цементов в присутствии добавок органической и неорганической природы до сего времени не ясны. К примеру,

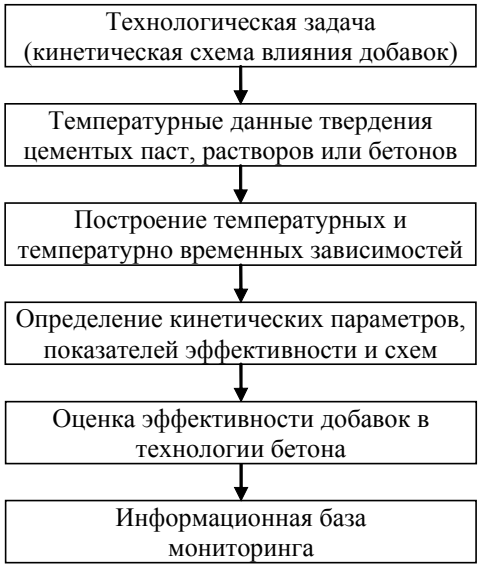


Рисунок 2 – Блок схема «ИС ТВМ».

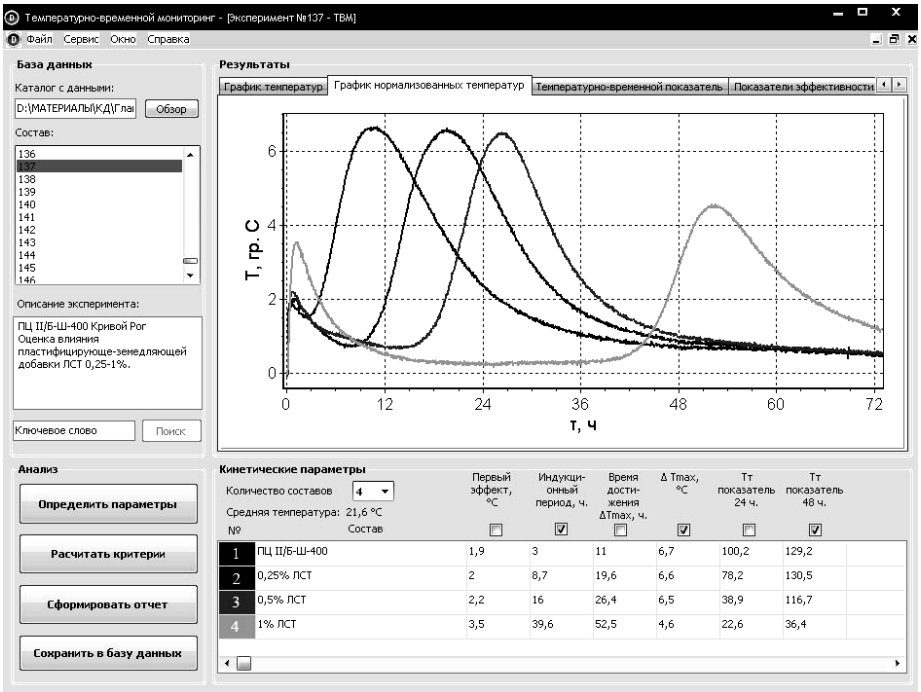


Рисунок 3 – Главное окно программы «ТВМ».

высокая эффективность действия ПАВ поликарбоксилатного типов обеспечивается за счет наложения адсорбционных, электростатических и стерических механизмов действия добавок на самой ранней стадии твердения. Результаты экспериментальных исследований (рис. 5) свидетельствуют об увеличении продолжительности индукционного периода, что взаимосвязано с технологическими эффектами водопонижения, пластифицирования с некоторым замедлением гидратации и темпа нарастания прочности.

Напротив, лучший ускоритель твердения вяжущих – хлористый кальций ($CaCl_2$) резко интенсифицирует гидратационное взаимодействие (рис. 6), о чем свидетельствуют зависимости $T\tau = f(\tau)$ и значения критериев эффективности – k_τ, k_T и $k_{T\tau}$.

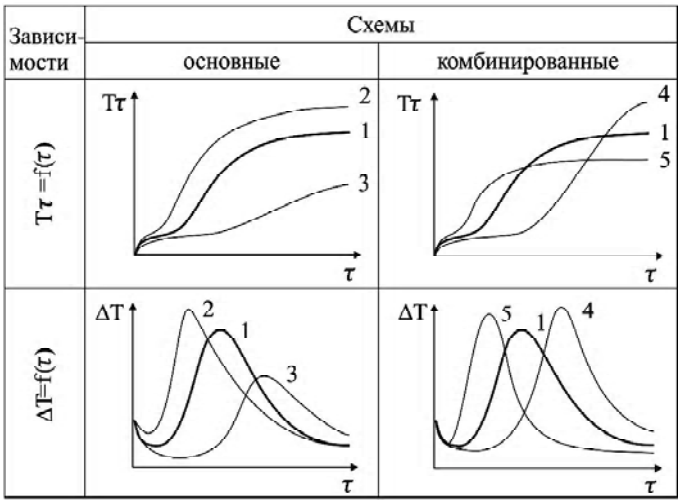


Рисунок 4 – Схемы влияния добавок: 1 – нейтрального действия; 2 – ускорение; 3 – замедление; 4 – замедление с ускорением; 5 – ускорение с замедлением.

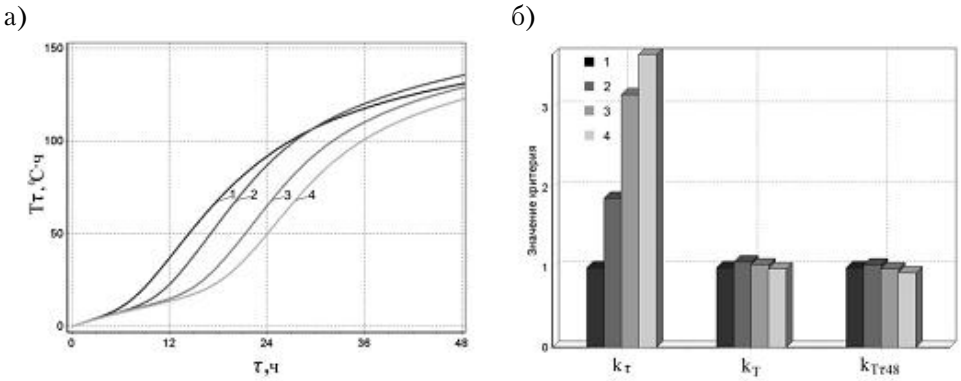


Рисунок 5 – Влияние суперпластификатора поликарбоксилатной основы на процессы твердение цемента ПЦ II/Б-Ш-400: а) температурно-временной показатель; б) критерии эффективности влияния: 1 – базовый состав; 2, 3 и 4 – 0,5, 1 и 1,5 % добавки от массы цемента, соответственно.

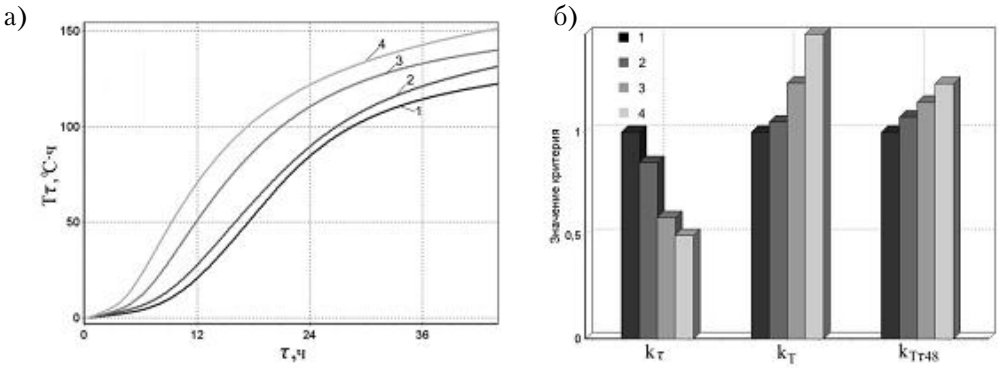


Рисунок 6 – Влияние ускорителя «$CaCl_2$» на твердение цемента ПЦ II/Б-Ш-400: а) температурно-временной показатель; б) критерии эффективности влияния; 1 – базовый состав; 2, 3 и 4 – 0,5, 1,5 и 2,5 % добавки от массы цемента, соответственно.

Ярко выражено влияние замедлителя гидратации – глюкозы (рис. 7). Наблюдается значительный рост продолжительности индукционного периода и подавление процессов твердения за весь экспериментальный период.

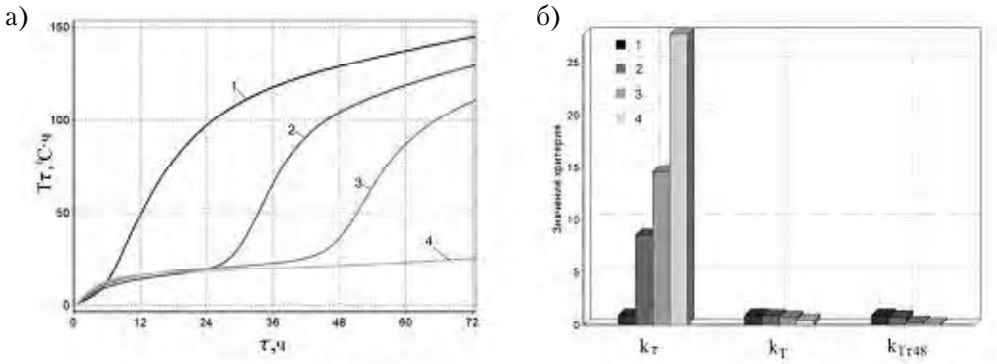


Рисунок 7 – Влияние замедлителя «глюкозы» на твердение цемента ПЦ II/Б-Ш-400: а) температурно-временной показатель; б) критерии эффективности влияния; 1 – базовый состав; 2, 3 и 4 – 0,15, 0,25 и 0,5 % добавки от массы цемента, соответственно.

Интересен результат изучения влияния специальной добавки суперпластификатора на полиарилсульфонсульфонатой основе [10], которая фактически не замедляет начальную стадию твердения.

Незначительный рост длительности индукционного периода компенсируется повышенной интенсивностью твердения цементного раствора (рис.8).

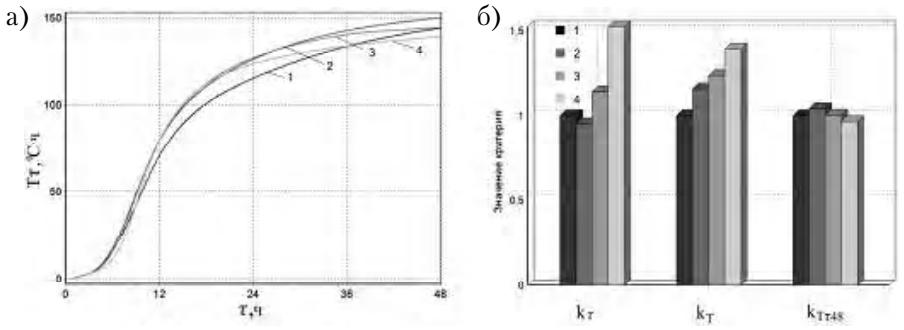


Рисунок 8 – Влияние суперпластификатора на полиарилсульфонсульфонатой основе на твердение цемента ПЦ I-500: а) температурно-временной показатель; б) критерии эффективности влияния; 1 – базовый состав; 2, 3 и 4 – 0,5, 1 и 1,5 % добавки от массы цемента, соответственно.

Приведенные выше результаты влияния добавок на твердение цементов в рамках разработанной информационной системы «ИС ТВМ» могут быть обработаны в специализированном блоке программы, который позволяет прогнозировать эффективность влияния добавок на твердение в технологии товарного бетона, при изготовлении железобетонных изделий, возведении массивных сооружений и пр.

ВЫВОДЫ

Оценены целесообразность и потенциальные возможности активного температурно-временного мониторинга процессов твердения, который характеризуется высокой информативностью и оперативностью получаемых данных. Информационная система температурно-временного мониторинга позволяет количественно оценивать влияние добавок любого типа на твердение цементов, что дает возможность судить о совместимости «цемент-добавка» и прогнозировать эффективность добавок в разных технологиях бетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collepardi, M. The new concrete [Текст] / M. Collepardi. – Villorba, Italia : Grafiche Tintoretto, 2006. – 421 p.

2. Neville, A. M. Właściwości betonu. Wyd. 5 [Текст] / A. M. Neville. – Krakov : Wydawnictwo Polski Cement, 2012. – 931 s.
3. Kurdowski, W. Chemia cement i betony. «Polski cementi» [Текст] / W. Kurdowski. – Warszawa : Wyd. Naukowe PWN, 2010. – 728 p.
4. Spiratos, N. Superplasticizers for Concrete : Fundamentals, Technology and Practice [Текст] / N. Spiratos, M. Pagé, N. P. Mailvaganam, V. M. Malhotra, C. Jolicoeur. – Ottawa, Canada: Marquis, 2006. – 322 p.
5. Ушеров-Маршак, А. В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы [Текст] / А. В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8–12.
6. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems [Текст] / I. Brandstetr, J. Polcer, J. Kratky and oth. // Cem. Contr. Res. – 2001. – V. 31. – P. 941–947.
7. Sandberg, P. Cement-admixture interactions related of aluminate control by isothermal calorimetry [Текст] / P. Sandberg, L. Roberts // 7th CANMET / ACI Int. Conf. on Superplas. and Other Chem. Admixtures in Concrete. – Berlin, Germany, 2003. – SP–217. – P. 529–542.
8. Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method : ASTM C1074-11 – ASTM International [Текст]. – 2011. – 10 p.
9. Ушеров-Маршак А. В. Калориметрический мониторинг ранних стадий твердения цементов в присутствии добавок [Текст] / А. В. Ушеров-Маршак, А. В. Кабусь // Неорганические материалы. – 2013. – Том 49, № 4. – С. 449–452.
10. Гувалов А. А. Управление структурообразованием цементных систем с полифункциональными суперпластификаторами [Текст] / А. А. Гувалов // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 24–27.

Получено 10.12.2013

О. В. УШЕРОВ-МАРШАК, О. В. КАБУСЬ, І. А. МІХЄЄВ

ІНФОРМАЦІЙНА СИСТЕМА ТЕМПАРАТУРНО-ЧАСОВОГО МОНІТОРИНГУ ВПЛИВУ ДОБАВОК НА ТВЕРДНЕННЯ ЦЕМЕНТІВ І БЕТОНІВ

Харківський національний університет будівництва і архітектури

Розглянуто основні положення розробленої інформаційної системи температурно-часового моніторингу твердіння цементів і бетонів з добавками. Запропоновано підхід оцінки ефективності добавок на твердіння цементів в різних технологіях бетону. Наведені приклади оцінки впливу добавок різних типів на твердіння цементів.

калориметрія, температурно-часовий моніторинг, ефективність добавок

ALEXANDER USHEROV-MARSHAK, ALEKSEY KABUS', IVAN MIKHEEV

THE INFORMATION SYSTEM OF TEMPERATURE-TIME MONITORING EFFECT OF ADDITIVE ON THE HARDENING OF CEMENT AND CONCRETE

Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture

The main position by developed information system of time-temperature monitoring of hardening cement and concrete with additives have been discussed. The approach for evaluating the effectiveness of additives hardening cement concrete in different technologies has been proposed. The assessments of the impact of different types of additives on cement hardening have been made as an example.

calorimetry, temperature-time monitoring, the effectiveness of additives

Ушеров-Маршак Олександр Володимирович – доктор технічних наук, професор кафедри фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів і виробів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: термокінетичний аналіз процесів твердіння в'яжучих речовин і бетонів, бетони, хімічні та мінеральні добавки.

Кабусь Олексій Васильович – аспірант, асистент кафедри фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів і виробів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: калориметрія цементу та бетону, добавки в бетон, самоущільнюючий бетон.

Міхєєв Іван Андрійович – кандидат технічних наук, асистент кафедри економічної кібернетики та інформаційних технологій Харківського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інформаційні технології у будівництві, математичне і комп'ютерне моделювання, технології штучного інтелекту.

Ушеров-Маршак Александр Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры физико-химической механики и технологии строительных материалов и изделий Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: термокинетический анализ процессов твердения вяжущих веществ и бетонов, бетоны, химические и минеральные добавки.

Кабусь Алексей Васильевич – аспирант, ассистент кафедры физико-химической механики и технологии строительных материалов и изделий Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: калориметрия цемента и бетона, добавки в бетон, самоуплотняющийся бетон.

Михеев Иван Андреевич – кандидат технических наук, ассистент кафедры экономической кибернетики и информационных технологий Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: информационные технологии в строительстве, математическое и компьютерное моделирование, технологии искусственного интеллекта.

Usherov-Marshak Alexander – DSc (Eng.), professor, Physico-Chemical Mechanics and Technology of Building Materials and Products Department, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermo-kinetic analysis of the processes of hardening binders and concrete, concrete, chemical and mineral additives.

Kabus' Aleksey – post-graduate student, assistant, Physico-Chemical Mechanics and Technology of Building Materials and Products Department, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: calorimetry of cement and concrete, concrete additives, self-compacting concrete.

Mikheev Ivan – PhD (Eng.), assistant, Economic Cybernetics and Information Technologies Department, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: information technology in construction, mathematical and computer modeling, artificial intelligence technology.

УДК 691.5

В. І. ГОЦ, Р. Ф. РУНОВА, І. І. РУДЕНКО, О. В. ЛАСТІВКА, Т. В. БАБИН
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, Україна, м. Київ

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЛУЖНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ, МОДИФІКОВАНОГО ФАЗАМИ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ

Виявлено закономірності процесів структуроутворення та фізико-механічних властивостей лужного шлакопортландцементу залежно від виду модифікуючої фази сульфату кальцію. Доцільність використання сульфату кальцію для модифікації властивостей лужного шлакопортландцементу залежить від фази цієї сполуки, виду і витрати лужного компоненту в цементі. Ключову роль відіграє не тільки вид модифікуючої фази сульфату кальцію, але також його витрата в присутності сполук лужних металів. Результатом роботи є розробка та оптимізація складів лужного шлакопортландцементу, модифікованого фазою сульфату кальцію, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-181:2009 при забезпеченні можливості використання як сировинного матеріалу шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення. Показано принципову можливість покращення експлуатаційних характеристик лужного шлакопортландцементу шляхом його модифікації фазою напівводяного гіпсу.

лужний шлакопортландцемент, сульфат кальцію, модифікація, гідратація, структуроутворення, фізико-механічні властивості

ВСТУП

Використання шлаку дозволяє не лише знизити енергоємність виробництва цементу, але й частково вирішити питання утилізації відходів [1]. Проте клінкерні шлакопортландцементи характеризуються сповільненим тужавленням та низьким наростанням міцності в ранні терміни тверднення в нормальних умовах. Вказаного недоліку можна уникнути шляхом активації шлакової складової сполуками лужних металів [2]. Такий підхід дозволяє значно прискорити темпи нарощування ранньої і підвищення марочної міцності цементів. Однак такі цементи, відомі як лужні цементи, в тому числі з високим вмістом шлаку, не містять у своєму складі гіпс [3]. Це пов'язано з тим, що двоводний сульфат кальцію (СК) бере участь в обмінних реакціях зі сполуками лужних металів і не виконує своєї ролі уповільнювача тужавлення [4, 5]. Проте залишається відкритим питання впливу добавки сульфату кальцію різних фаз на властивості лужного шлакопортландцементу, у тому числі терміни тужавлення, активність, тепловиділення, деформації усадки – розширення. Метою роботи є дослідження особливостей процесів структуроутворення та визначення фізико-механічних властивостей лужного шлакопортландцементу модифікованого різними фазами сульфату кальцію.

СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Предмет досліджень – лужний шлакопортландцемент (ЛШПЦ), модифікований сполуками (фазами) СК: двоводний гіпс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), напівводний гіпс ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$), ангідрит ($CaSO_4$). Як лужний компонент в складі цементу (питома поверхня $S_{пит.}$ = 4 500 см^2/г, вміст доменного гранульованого шлаку 50 %) використано соду кальциновану технічну (Na_2CO_3). Кінетику набору міцності цементів досліджено на зразках-балочках цементно-піщаного розчину 1:3 розміром 4×4×16 см. Умови тверднення зразків нормальні: температура t = 20±2 °С, вологість W = 100 %. Для виявлення особливостей структуроутворення ЛШПЦ використано рентгенофазовий (РФА) і диференційно-термічний методи аналізу (ДТА).

© В. І. Гоц, Р. Ф. Рунова, І. І. Руденко, О. В. Ластівка, Т. В. Бабин, 2014

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Двоводний гіпс. При введенні фази $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до складу лужного шлакопортландцементу в діапазоні 2,5–10,5 % терміни тужавлення незадовільно короткі і знаходяться в межах 8...38 хв. (рис. 1, а). В початковий період гідратації спостерігається реакція обміну між СК і кальцинованою содою з утворенням тенардиту (Na_2SO_4) (d = 0,463; 0,281; 0,231; 0,186 нм), що призводить до швидкого скорочення термінів тужавлення цементу (рис. 2, а). Утворення тенардіту підтверджено наявністю на термограмах ендоефекту при температурі 880 °С (рис. 2, б). Присутність СК у вигляді двоводного гіпсу в складі лужного шлакопортландцементу негативно впливає і на його активність (рис. 3, а): після 2 діб тверднення міцність на стиск становила 5,0...7,9 МПа, після 28 діб – 22,0...28,1 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 2 діб тверднення – 16 МПа, після 28 діб – 39,6 МПа.

Напівводний гіпс. Введення фази $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ до складу ЛШПЦ дозволяє подовжити терміни тужавлення (рис. 1, в). Навіть при мінімальному вмісті добавки початок тужавлення подовжується до 30...48 хв. Із підвищенням її вмісту строки тужавлення цементу суттєво розширюються. Подовження термінів тужавлення цементу пов'язано із зменшенням розчинності напівводного гіпсу в присутності кальцинованої соди і, відповідно, із зменшенням імовірності протікання обмінної реакції, що визначає формування лужних і лужноземельних гідросилікатів при забезпеченні ролі СК як сповільнювача тужавлення (рис. 2). За результатами РФА фазовий склад гідратних новоутворень цементу з добавкою СК в цьому випадку характеризується відсутністю тенардиту і представлений гідросилікатами кальцію $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (CSH (B)) (d = 0,307; 0,280 нм), $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (C_2SH (II)) (d = 0,28; 0,240; 0,307 нм), портландитом $Ca(OH)_2$ (d = 0,263; 0,495; 0,193 нм) і піктолітом $NaCa_2Si_3O_3OH$ (d = 0,423; 0,274; 0,193; 0,205 нм). Наявність виявлених фаз підверджуються результатами ДТА. Так, для гідросилікатів кальцію відмічено ефект в інтервалі температур 145...200 °С і екзоефект при 910 °С. Про наявність піктоліту в продуктах гідратації свідчить ефект в інтервалі температур 750...775 °С.

Добавка напівводного гіпсу в складі ЛШПЦ підвищує активність цементу. Так, міцність на стиск цементу, модифікованого добавкою СК, перевищує показники контрольного складу: після 7 діб тверднення – 31...32 МПа, після 28 діб – 42...43 МПа (контрольний склад – 29,5 МПа і 39,6 МПа, відповідно).

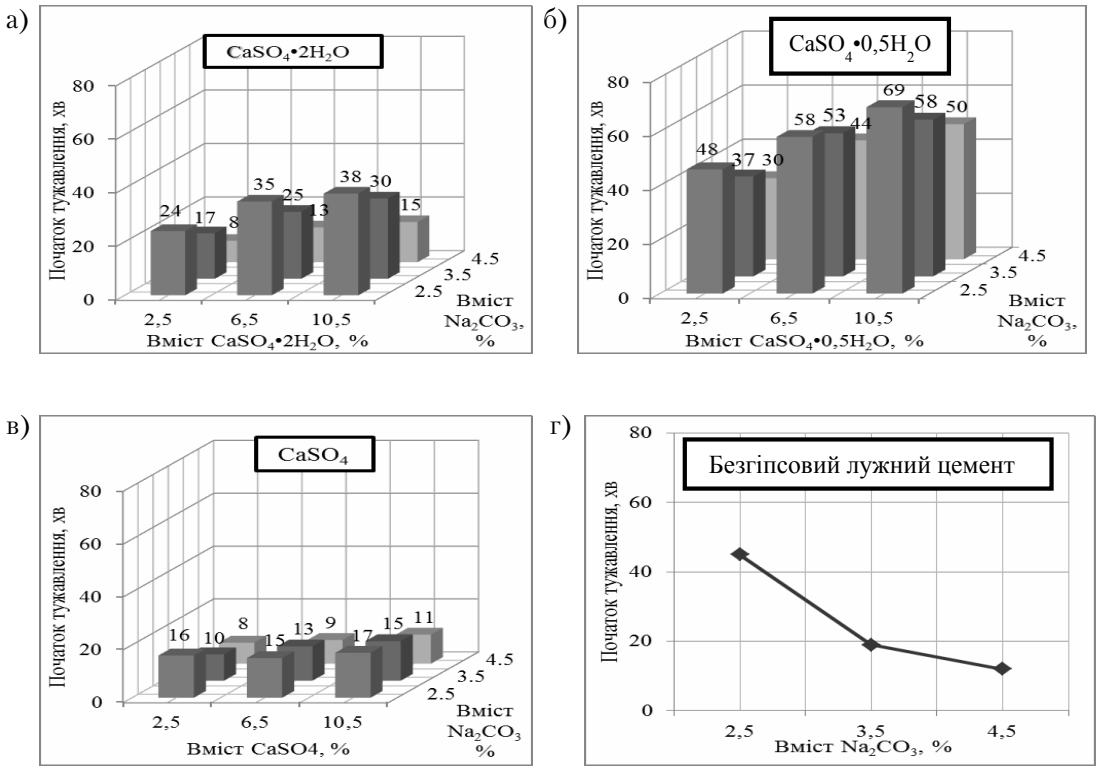


Рисунок 1 – Зміна термінів тужавлення лужного шлакопортландцементу, модифікованого сполуками сульфату кальцію: а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит, г) безгіпсовий лужний цемент (для порівняння).

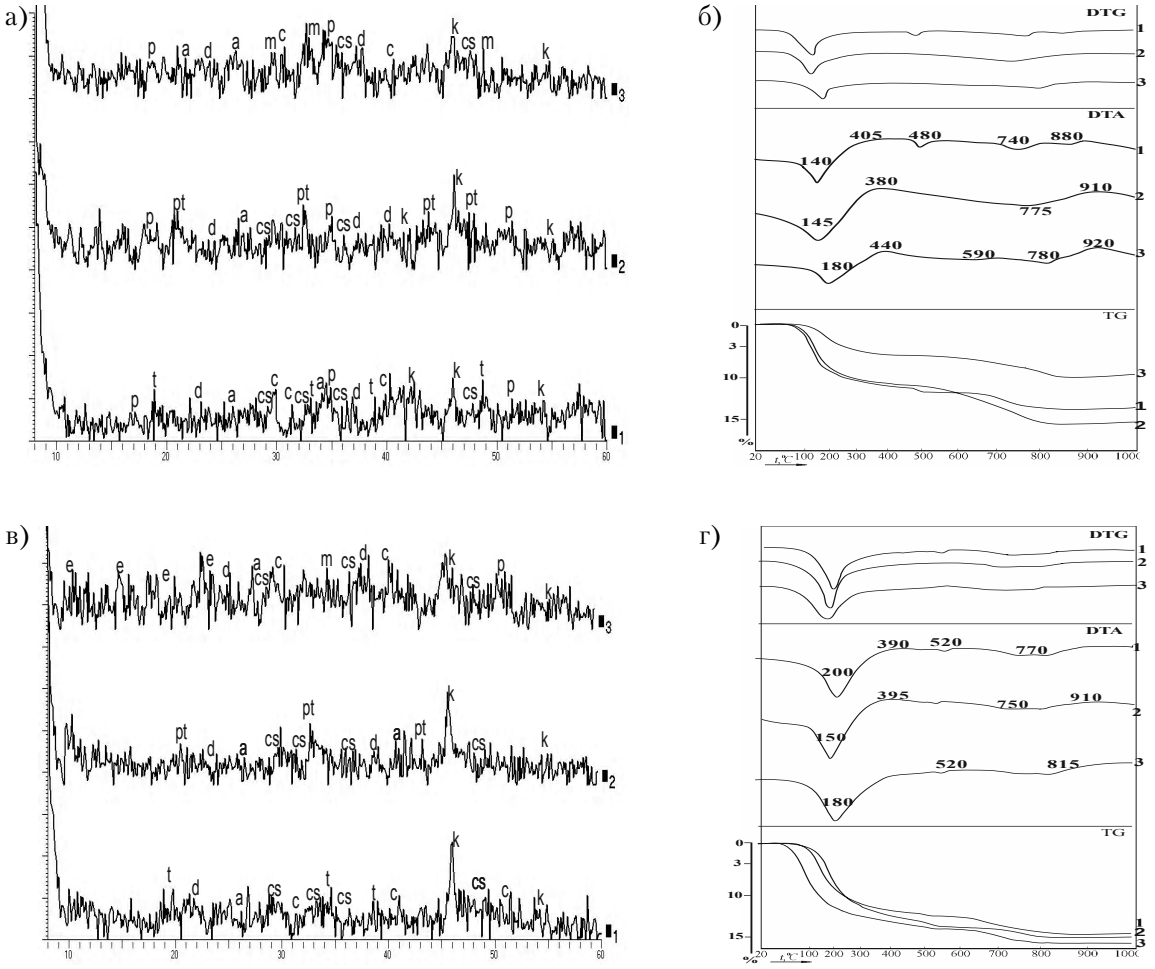


Рисунок 2 – РФА (а, в) і ДТА (в, г) ЛШПЦ після 2 і 28 діб тверднення, відповідно, при використанні в складі сполук СК: 1) двоводний гіпс, 2) напівводний гіпс, 3) ангідрит. Умовні позначення: p – портландит, cs – гідросилікати кальцію (C_2SH (A)), (CSH (B)), t – тенардит, pt – пектоліт, m – мірабіліт; a – трикальцієвий силікат, d – двокальцієвий силікат, k – трикальцієвий алюмінат, e – етрингіт.

Ангідрит. Модифікація ЛШПЦ добавкою ангідриту скорочує початок тужавлення цементних систем до 8...17 хв та негативно впливає на міцнісні показники (рис. 3, д, е). Так, після 2 діб тверднення міцність на стиск цементу складає – 5,5... 7,0 МПа, після 28 діб – 16,0...17,5 МПа. Зафіксовано появу тріщин на поверхні зразків і їх руйнування, що супроводжує виявлене утворення вторинного етрингіту (d = 0,563; 0,468; 0,388; 0,886 нм) при гідратації цементу (рис. 2, в).

ВИСНОВКИ

Доцільність використання СК для модифікації властивостей лужного шлакопортландцементу залежить від фази цієї сполуки, виду і витрати лужного компонента. Добавка напівводного гіпсу дозволяє регулювати термінами тужавлення такого цементу, підвищити його ранню і марочну міцність. Ефект дії цієї фази СК визначається виконанням ролі уповільнювача тужавлення цементу без протікання обмінних реакцій зі сполуками лужних металів. Таким чином, виявлено принципову можливість використання клінкерного шлакопортландцементу загальнобудівельного призначення в ролі сировинного матеріалу для одержання ЛШПЦ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ушеров-Маршак А. Шлакопортландцемент и бетон [Текст] / А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Маломепши. – Х. : Колорит, 2004. – 154 с.

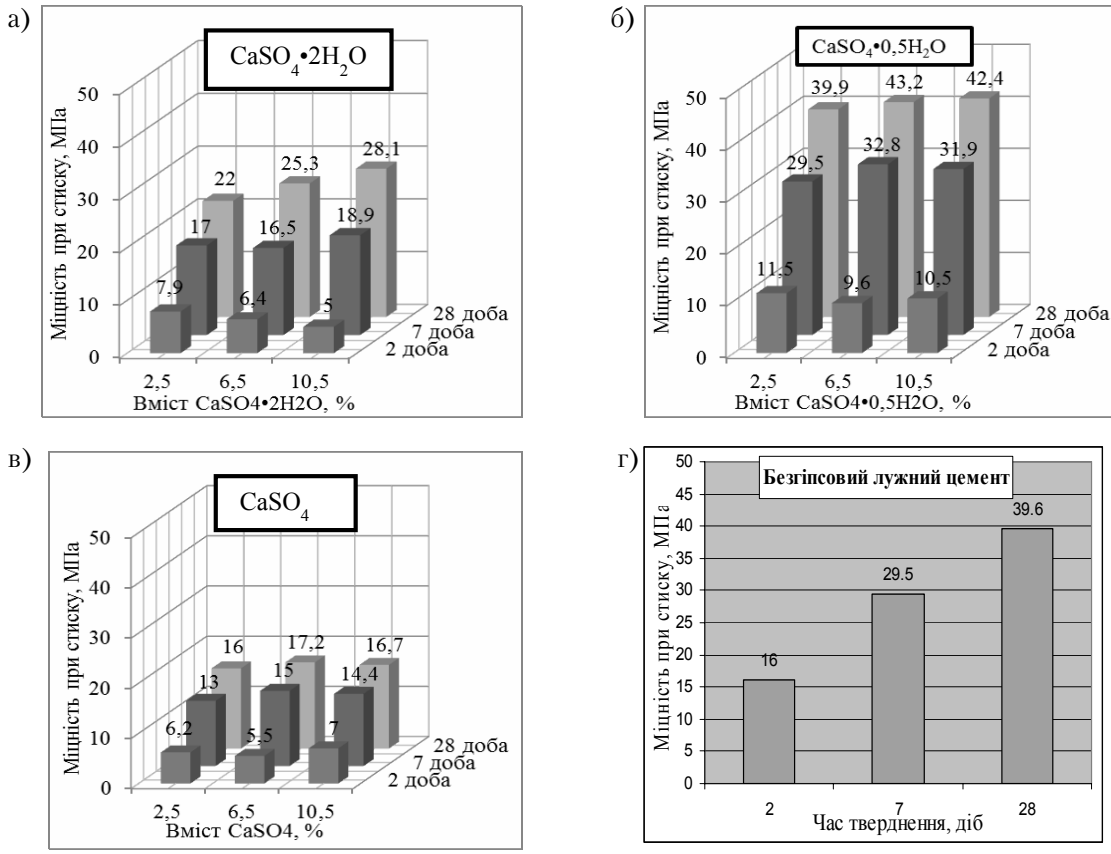


Рисунок 3 – Зміна міцності при стиску лужного шлакопортландцементу, модифікованого сполуками сульфату кальцію: а) двоводний гіпс, б) напівводний гіпс, в) ангідрит, г) безгіпсовий лужний цемент (для порівняння).

2. Пушкарьова, К. К. Особливості регулювання властивостей лужних шлакопортландцементів [Текст] / К. К. Пушкарьова, О. А. Гончар, О. П. Бондаренко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : зб. наук праць / М-во освіти і науки України, ДонНАБА. – Макіївка, 2007. – Том 3, № 2 : Сучасне промислове та цивільне будівництво. – С. 17–27.
3. Лужно-активовані шлакопортландцементи [Текст] / П. В. Кривенко, О. М. Петропавловський, О. Г. Гелевера, Г. В. Вознюк та ін. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка : ДонНАБА, 2009. – Вип. 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 123–131.
4. Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы [Текст] / М. А. Саницкий, Х. С. Соболь, Г. Я. Шевчук, Ю. А. Лоскутов и др. // Цемент, 1989. – №8. – С. 16–17.
5. Безгипсовый портландцемент с добавкой поташа для зимного бетонирования [Текст] / Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий, О. Я. Шийко, О. С. Иванова // Бетон и железобетон, 1988. – № 3. – С. 21–23.

Отримано 11.12.2013

В. И. ГОЦ, Р. Ф. РУНОВА, И. И. РУДЕНКО, О. В. ЛАСТИВКА, Т. В. БАБИН

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФАЗАМИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

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

Выявлены закономерности процессов структурообразования и физико-механических свойств щелочного шлакопортландцемента в зависимости от вида модифицирующей фазы сульфата кальция. Целесообразность использования сульфата кальция для модификации свойств щелочного шлакопортландцемента зависит от фазы этого соединения, вида и расхода щелочного компонента в цементе. Ключевую роль играет не только вид модифицирующей фазы сульфата кальция, но также его расход в присутствии соединений щелочных металлов. Результатом работы является разработка

и оптимизация составов щелочного шлакопортландцемента, модифицированного фазами сульфата кальция, который отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7-181:2009, при обеспечении возможности использования в качестве сырьевого материала шлакопортландцемента общестроительного назначения. Показана принципиальная возможность улучшения эксплуатационных характеристик щелочного шлакопортландцемента путем его модификации фазой полуводного гипса.
щелочной шлакопортландцемент, сульфат кальция, модификация, гидратация, структурообразования, физико-механические свойства

VOLODIMIR GOTS, RAISA RUNOVA, IGOR RUDENKO, OLES LASTIVKA, TARAS BABUN

STRUCTURE FORMATION OF MODIFIED ALKALINE SLAG PORTLAND CEMENT PHASES OF CALCIUM SULFATE

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

The regularities of the processes of structure and physico-mechanical properties of alkali slag Portland cement, depending on the type of modifying the phase of calcium sulfate have been found out. Usefulness of calcium sulfate for modifying the properties of the alkali slag Portland cement depends on the phase of the compound, the type and flow alkaline component in cement. Key role is not play by only the form of calcium sulfate modifying phase, but also the flow rate in the presence of alkali metal compounds. Result of work is the development and optimization of alkaline slag Portland cement compositions of the modified phases of calcium sulfate, which meets the requirements of DSTU B V.2.7-181:2009, while ensuring the possibility of using as a raw material of slag Portland cement for general construction purposes. It has been shown that the principal possibility of improving the performance of alkaline slag Portland cement by its modification phase of gips.
alkaline slag cement, calcium sulfate, modification, hydration, structure formation, physical and mechanical properties

Гоц Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор, декан будівельно-технологічного факультету Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ресурсоощадних технологій, що сприятиме широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

Рунова Раїса Федорівна – доктор технічних наук, професор Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ресурсоощадних технологій, що сприятиме широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

Руденко Ігор Ігорович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних матеріалів з широким вмістом в їх складі технологічних відходів, використання яких є економічно доцільним та дає змогу скоротити енергетичні затрати та витрату сировинних ресурсів при їх виготовленні.

Ластівка Олесь Васильович – аспірант кафедри технології будівельних конструкцій виробів і матеріалів Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка цементів з високим вмістом наповнювачів та добавок техногенного походження при можливості застосування їх в бетонах для монолітного будівництва.

Бабин Тарас Володимирович – студент Київського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: дослідження в'яжучих речовин з заміною частини клінкеру в їх складі відповідними активними наповнювачами та добавками техногеного чи природного походження.

Гоц Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, декан строительно-технологического факультета Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка ресурсосберегающих технологий, которые будут способствовать широкому применению промышленных отходов в качестве сырья для производства строительных материалов.

Рунова Раиса Федоровна – доктор технических наук, профессор Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка ресурсосберегающих технологий, которые будут способствовать широкому применению промышленных отходов в качестве сырья для производства строительных материалов.

Руденко Игорь Игоревич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных материалов с широким содержанием в их составе технологических отходов, использование которых является экономически целесообразным и позволяет сократить энергетические затраты и расход сырьевых ресурсов при их изготовлении.

Ластивка Олесь Васильевич – аспирант кафедры технологит строительных конструкций изделий и материалов Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка цементов с высоким содержанием наполнителей и добавок техногенного происхождения при возможности применения их в бетонах для монолитного строительства.

Бабин Тарас Владимирович – студент Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование вяжущих веществ с заменой части клинкера в их составе соответствующими активными наполнителями и добавками техногенного или природного происхождения.

Gots Volodimir – DSc (Eng.), professor, dean of the Building Technology Department, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the development of resource-saving technologies which will contribute to wider application of industrial waste as raw material for the production of building materials.

Runova Raisa – DSc (Eng.), professor, of the V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the development of resource-saving technologies which will contribute to wider application of industrial waste as raw material for the production of building materials.

Rudenko Igor – PhD, senior researcher, V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute of Astringents of the Kiev National University of Civil Engineering and Architecture Scientific Research Institute for Binders and Materials Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective materials with a wide content in their composition process waste, the use of which is economically feasible and can reduce energy costs and consumption of raw materials in their production.

Lastivka Oles – graduate student Technology Structural Materials and Products Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of cements with a high content of fillers and additives anthropogenic origin with the possibility of using them in concrete for monolithic construction.

Babin Taras – student, Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: study binders replacing part of clinker in the composition of their relevant active fillers and additives man-made or natural origin.

УДК 625.746.533.85

Р. С. ЄРМОЛЮК
Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ ВИСОКОЯКІСНИХ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ ДЛЯ РОЗМІТКИ АВТОДОРІГ

Доведено необхідність покращення споживчих властивостей фарб на водній основі для розмітки автодоріг. Досліджено та проаналізовано підходи окремих зарубіжних науковців у створенні високоякісних водно-дисперсійних фарб для улаштування розмітки на дорожньому полотні. Виявлено, що основними напрямками, в яких відбувається розвиток у технології водно-дисперсійних фарб для розмічання проїзної частини є: дослідження, які спрямовані на прискорення висихання покриття, на підвищення зносостійкості покриття, на зниження вартості фарби, інші дослідження. Описано та пояснено недоліки використання того чи іншого методу поліпшення властивостей водно-дисперсійних фарб для розмітки. Виділено пріоритетні технології створення високоякісних водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів для розмітки автомобільних доріг, які потребують подальшого розвитку та вивчення. Відмічено недоліки фарб для розмітки, які використовуються в нашій країні.

водно-дисперсійні фарби, розмітка автомобільних доріг, споживні властивості, якість

ФОРМУЛЮВАННЯ ПРОБЛЕМИ

Роль дорожньої розмітки в організації та безпеці дорожнього руху не можна переоцінити. Особливо враховуючи те, що кількість автомобільного транспорту в майбутньому буде тільки збільшуватись.

Саме тому у світі приділяють особливу увагу для дослідження матеріалів, які використовують для улаштування ліній та знаків на дорожньому полотні. Якісна дорожня розмітка значно знижує аварійність на дорогах. Так, відомо, що кількість ДТП знижується в 1,3–1,5 рази на дорогах, де використовується розмітка, а швидкість руху при цьому збільшується в 1,2–1,5 рази [1].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Сьогодні асортимент матеріалів для розмітки доріг представлено наступними видами: фарби, термопластики, холодні пластики, спрейпластики, полімерні стрічки.

Найбільше поширення в світі отримали фарби для розмітки перш за все завдяки низькій вартості та зручності улаштування. Тривалий час для розмітки використовували фарби на основі розчинників, тому що водно-дисперсійні фарби були просто непридатними для використання як розмічальні фарби.

Але починаючи з 1990-х років, прорив у технології полімерних в'яжучих дозволив фарбам для розмітки на водній основі стати комерційно життєздатною заміною фарбам на основі розчинників. Ключем до цього стали спеціальні латексні в'яжучі з високим значенням pH (близько 10). Їх нейтралізація сильним лугом, який має високу летючість (гідроксид амонію), різко знижує pH фарби, внаслідок чого плівка зберігає свою цілісність.

Зараз стирол-акрилові й навіть всі акрилові органорозчинні фарби, які в основному використовуються в світі для розмітки автомобільних доріг, складаються з полімерів низької молекулярної маси, які схильні до липкості, якщо їх температура склування недостатньо висока. Отже, акрилові фарби на основі розчинників зрештою утворюють негнучкі, липкі плівки після того, як покриття висихає.

Водночас латексні частинки водно-дисперсійних фарб для розмітки мають численні полярні групи, наприклад кислотні, які забезпечують стабільність і покращують адгезію до скляних мікрокульок. Латексні частинки також мають велику молекулярну масу, тому може бути використаний більш

© Р. С. Єрмолюк, 2014

широкий спектр температури склування полімерів для досягнення гнучкого покриття, яке при цьому не було б занадто липким [2].

Крім цього, водно-дисперсійні фарби для розмітки не тільки містять менше легких органічних сполук (ЛОС), менш токсичні і безпечніші, вони також кращі щодо продуктивності, ніж фарби на основі розчинників. Але незважаючи на таке помітне поліпшення споживчих властивостей водно-дисперсійних фарб для розмітки автодоріг, роботи зі створення високоякісних розмічальних матеріалів активно тривають.

Метою статті є дослідження сучасних світових підходів у створенні високоякісних водно-дисперсійних фарб для улаштування розмітки на дорожньому полотні.

ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

Основні дослідження у сфері водно-дисперсійних фарб для розмітки доріг можна розділити за такими напрямками:

– дослідження, які спрямовані на прискорення висихання покриття;
– дослідження, які спрямовані на підвищення зносостійкості покриття;
– дослідження, що спрямовані на зниження вартості фарби.

Однією з найбільш важливих особливостей фарби для дорожньої розмітки є швидкість, з якою вона висихає після застосування. Тривалість висихання фарби дуже важлива, оскільки це визначає час початку руху автотранспорту. Відомо, що час висихання водно-дисперсійних фарб сильно залежить від відносної вологості атмосфери. У вологу погоду, водно-дисперсійна фарба може висихати кілька годин або більше. Такий тривалий час висихання сильно обмежує практичне використання водних фарб для дорожньої розмітки.

Перш за все через поєднання високої температури кипіння, високої прихованої теплоти випаровування, високої полярності і сильних водневих зв'язків води час сушіння водно-дисперсійної фарби або покриття, як правило, більший, ніж фарб на основі органічних розчинників.

Багато дослідників намагаються подолати цю проблему різними способами. Так, наприклад, Марія Лоніс пропонує використовувати після нанесення фарби розчин солі або тверду сіль для прискорення висихання [3]. Тобто після нанесення фарби на дорожнє покриття розсіюють сіль у твердому вигляді або розпилюється сольовий розчин на ще не висохлу поверхню фарби. Перелік водорозчинних солей для цього наступний: хлорид натрію, ацетат натрію, хлорид амонію, хлорид кальцію, хлорид гідроксил амонію, тіоціанат амонію, сульфат амонію, ацетат цинку, хлорид алюмінію і сульфат алюмінію.

Такий метод, звичайно, може бути ефективним, але має ряд істотних недоліків. Фарба для застосування повинна бути на межі стабільності, а тому завжди є вірогідність, що така фарба застигне перед використанням. Іншою потенційною проблемою є те, що плівка буде дуже швидко сохнути, і це може перешкоджати подальшому висиханню всього покриття. Тобто, хоча верхній шар покриття буде сухим, в нижній частині покриття буде ще дуже багато води. Це може призвести до проблем, пов'язаних зі стійкістю до дощу свіжонанесеної дорожньої розмітки.

Інший дослідник, Петер Крістіан Болдт [4] описує використання водно-дисперсійної фарби на основі спеціального типу водної дисперсії полімерів із застосуванням системи водорозчинних кислот на свіжонанесену фарбу.

Такий підхід усуває потребу в недостаньо стабільної фарби, але при цьому існує велика ймовірність того, що плівка буде дуже швидко висихати на поверхні, і кірка, що утвориться, буде перешкоджати подальшому висиханню плівки.

Перераховані вчені для прискорення висихання фарби для розмітки доріг рекомендують використовувати різноманітні водорозчинні агенти: водорозчинні солі, водорозчинні кислоти. Інших же дослідників об'єднує те, що вони для прискорення висихання покриття використовують повністю нерозчинні речовини. Крім того, ці речовини сухі, тверді і сильно гідрофобні.

Так, Маріко Джузеппе Піротта та Анджело Санфіліппо [5] пропонують як нерозчинні речовини використовувати сильно гідрофобні полімерні частинки. Їх введення в контакт з водно-дисперсійної фарбою для дорожньої розмітки може призвести до дуже швидкого висихання. Комерційно доступний приклад полімерних частинок, які можуть поглинати воду – продукт відомий як іонообмінні смоли. Також частинками, які можуть бути використані для прискорення сушіння, є тверді частинки, які здатні абсорбувати воду. Прикладом є надабсорбуючі полімерні гелі («Sumica gel»), порожнисті полімерні сфери («Ropaque OP-62»), тальк.

Цікавим є те, що, хоча вищезгадані частинки нерозчинні і контактують тільки з поверхнею фарби, сушіння плівки відбувається не тільки на поверхні, а й по всій глибині свіжонанесеної фарби.

Варто відзначити роботу таких вчених, як Мері Енн Метьюз і Дональд Крейг Шал [6], які спробували вирішити проблему створення швидковисихаючої водної композиції, що мала б хорошу зносостійкість, стабільну в'язкість і яку можна було б наносити в умовах підвищеної вологості. Вони розробили швидковисихаючу, придатну для тривалого зберігання водно-дисперсійну фарбу, що містить кополімери фосфорної кислоти. Відповідно до їх винаходу, швидковисихаюча водно-дисперсійна композиція включає в себе: одну або кілька аніоностабілізованих сполучних компонентів, які мають функціональний кополімер фосфорної кислоти (з температурою склування (Tg) від –30 до 60 °С), і поліфункціональний амін; один або кілька летких лугів в кількості, достатній для стабілізації композиції шляхом, принаймні, часткового депротонування поліфункціонального аміну; одне або декілька поверхнево-активних речовин фосфорної кислоти, таких як етоксиловані алкілфосфати. Кількість летких лугів має бути достатньою для депротонування від 20 моль % до 100 моль % амінофункціональних груп у поліфункціональних компонентах аміну. Склад такої композиції, дозволяє добитися прийнятного часу висихання, в'язкості та прийнятної зносостійкості.

Саме дослідження, які спрямовані на підвищення зносостійкості дорожньої розмітки, виконаної з водно-дисперсійної фарби, завжди були і досі залишаються затребуваними, тому що час стирання таких фарб все ще занадто короткий.

Девід Д. Клінін [7] описує швидковисихаючу зносостійку маркувальну дорожню фарбу, що містить гідрофобну емульсію полімерів, яка полімеризується в присутності водорозчинного полімерного носія суміші мономерів, яка складається з кислоти, стиролу і заміщених стирольних мономерів.

Але однією з проблем, пов'язаних з такими фарбами для розмітки, є те, що вони мають тенденцію до руйнування під впливом ультрафіолетового випромінювання внаслідок наявності стиролу.

Інший спосіб отримання зносостійких водно-дисперсійних фарб для маркування доріг знайдено Уордом Томасом Брауном [8]. Описана ним дорожньо-маркувальна фарба містить сильно гідрофобний полімер, який вільний від стиролу. Полімери, що вироблені з різних мономерів, з яких деякі є гідрофобними, мають більш високу температуру склування і надають підвищену зносостійкість складам дорожньо-маркувальної фарби.

Недоліком описаних вище досліджень є те, що вони не торкаються питань застосування дорожньо-маркувальної фарби для жирної поверхні автомобільної дороги та при більш низьких робочих температурах, створення фарб, які мають прийнятний опір прилипанню бруду. Намагалися вирішити це питання також інші ряди вчених.

Наприклад, Вільям Дабл [9] описує водно-дисперсійну композицію, яка містить: водну аніоностабілізовану дисперсію водонерозчинного полімеру, отриманого або емульсійною полімеризацією або механічним емульгуванням; неорганічний пігмент диспергований з аніонними полімерами; солі або мила; пропіонові солі кальцію. У такому покритті при застосуванні швидко розвивається стійкість до вимивання у разі опадів.

Уорд Томас Браун [10] виявив, що двокомпонентні або багатокомпонентні водно-дисперсійні швидковисихаючі фарби можуть бути отримані шляхом розміщення відновлювального компонента в один «пакет», а окисного компонента в інший «пакет». Потім при подачі на поверхню підкладки або у відповідний момент часу перед застосуванням відбувається змішування двох компонентів.

Стівен Скотт Едвардс [11] пропонує композицію, яка містить латексне в'яжуче з ацетоацетильними групами і аміносиланом, в якому рівень аміносилану знаходиться в діапазоні від 0,1 до 2,0 молей аміногрупи на один моль ацетоацетилової групи.

Тобто, на його думку, зносостійкість фарби значно поліпшується шляхом модифікації латексного полімеру підвішеними ацетоацетильними функціональними групами і аміносиланом. Як відомо, підвішені ацетоацетильні групи забезпечують поліпшену адгезію до гладких неабсорбівних поверхонь [12, 13]. Але, якщо в такій композиції буде використовуватися недостатня кількість аміносилану по відношенню до латексних в'яжучих, які мають ацетоацетильні групи, тоді зносостійкість, водостійкість і швидкість висихання такої фарби може бути порушено.

Енн Робертсон Хермес [14] розробила спосіб отримання зносостійкої дорожньо-маркувальної фарби, яка містить аміносилани. Крім того, забезпечується отримання зносостійкого маркування, яке може бути висушено при високій вологості. Дорожньо-маркувальна фарба отримує прийнятну зносостійкість, швидкість сушіння і утримання скляних кульок для світлоповертаючої здатності. Ще однією перевагою такої фарби є понижений рівень аміносилану.

Ален Гарсон і Стівен Едвардс [15] розкривають водну композицію, яка має пігмент і водну емульсію кополімера, що має температуру склування (Tg) від –20 ° С до +60 ° С і містить, принаймні, один етиленненасичений неіонний мономер і етиленненасичений мономер фосфату або його солі. Такі композиції забезпечують покриттю необхідну стійкість до стирання.

Тим не менш описані композиції не володіють достатньо швидким часом висихання для улаштування дорожньої розмітки, особливо в умовах високої вологості. Крім того, покриття не має необхідного опору вимиванню водою.

Іншими вченими була зроблена спроба вирішити вищевказані проблеми. Енн Хермес і Мері Енн Метьюс [16] розробили водно-дисперсійну композицію кополімеру. Вона включає в себе жорсткі і м'які полімерні частинки, які диспергованi у водному середовищі. Жорсткі і м'які полімерні частинки є полімерами, отриманими полімеризацією етиленненасиченого мономеру. Процентний вміст м'якого полімеру, в перерахунку на загальну вагу м'яко-жорсткого полімеру, становить 65–95 % (з температурою склування від –40 до +20 °С), а твердого полімеру – 5–35 % (з температурою склування 40 °С). Жорсткі і м'які полімерні частинки також містять бічні кислотно-функціональні групи: карбоксильні групи, групи фосфорної кислоти, групи сірчаної кислоти та їх солей. Жорсткі і м'які полімерні частинки можуть містити більше одного типу кислотно-функціональної групи в їх кислотній формі або у вигляді солі. Бічні кислотно-функціональні групи можуть бути включені в м'який полімер, твердий полімер або в обидва полімери одночасно.

Такі водно-дисперсійні фарби для розмітки доріг можуть використовуватися при температурі нижче 15 °С і дозволяють отримати маркування з комбінацією прийнятної адгезії до нежирних дорожніх покриттів, прийнятної адгезії до жирної дорожньої поверхні, а також прийнятного опору бруду.

Ще одним перспективним напрямом у створенні зносостійких покриттів є введення до складу лакофарбових матеріалів абразивостійких наповнювачів з частинками нанорозмірів (10–100 нм), зокрема електрокорунду Al_2O_3. При введенні до складу фарб грубих абразивів (електрокорунд, кварцевий пісок) можуть бути отримані покриття з високим коефіцієнтом тертя ковзання, так звані нековзні [17].

Важливим підходом до створення високоякісних фарб для розмітки, з економічної точки зору, є дослідження, які спрямовані на зниження вартості фарби. Водно-дисперсійна фарба для розмітки містить кілька компонентів, які складають її основну вартість: полімерна дисперсія і пігмент.

Як відомо, пігмент TiO_2 є одним з основних компонентів водно-дисперсійних фарб і багато в чому завдяки діоксиду титану формується вартість готової фарби. Висока вартість на TiO_2 представляє труднощі у створенні дешевих і якісних фарб для дорожньої розмітки.

Одним із способів знизити вартість фарби для розмітки доріг є заміна всієї кількості або частини TiO_2 замутнювачем. Наприклад, Ганс Касей [18] описує водно-дисперсійну композицію, в якій як замінник діоксиду титану, тобто як замутнювач, виступають порожнисті полімерні пігменти.

Але, на жаль, розмітка з використанням фарби із застосуванням порожнистих полімерних пігментів має слабку плівкоутворювальну здатність і до того ж розтріскується.

Ще одним способом знизити вартість продукту і до того ж прискорити висихання фарби на проїжджій частині, поліпшити інші її характеристики дослідники Енн Хермес і Френсіс Ленді [19] бачать у використанні порожнистих полімерних в'яжучих. Такі композиції містять одне або кілька порожнистих в'яжучих, які мають середній розмір частинок від 200 до 500 нм. Порожнисті в'яжучі речовини містять неплівкоутворювальний полімер, який має температуру склування, достатню для забезпечення міцності (50 °С і вище) і який по суті інкапсульований в інший плівкоутворюючий полімер, температура склування якого від –30 °С і вище. Тобто, перший полімер повинен бути покритий другим полімером. Вагове співвідношення другого полімеру до першого при цьому має становити від 1:1 до 4:1. Перший і другий полімери можуть бути обрані з конденсаційних полімерів (поліефір, поліуретан, поліамід). Бажано, щоб перший і другий полімери були отримані переважно з (мет)акрилових, стирол-(мет)акрилових або вінілацетат-акрилових мономерів. Для першого полімеру найбільш придатними будуть мономери стиролу, (мет)акрилові мономери та їх суміші.

Отримані композиції дозволяють значно скоротити використання діоксиду титану, домогтися швидкого висихання покриття і знизити вартість самої фарби.

У роботах дослідники Кім Косто і Енн Хермес [20] йдеться про винахід швидковисихаючої композиції для дорожньої розмітки, яка містить емульсію полімерних в'яжучих, середній розмір яких 165 нм або менше, і яка має об'ємну концентрацію пігменту 63–80 %.

Автори даного винаходу виявили, що зменшення розміру частинок аніоностабілізованої полімерної емульсії і в той же час збільшення кількості пігменту і наповнювача, навіть вище від критичної

ОКП (КОКП), приводить до більш швидкого часу висихання, прийнятної довговічності маркування і, що найбільш дивно, хорошої стабільності фарби.

Таким чином, композиції, з кількістю пігменту вище КОКП або високим % ОКП, які мають аніостабілізовану емульсію полімерного в'яжучого з середнім розміром частинок 165 нм або менше і які додатково містять поліаміни і леткі луги, мають швидкий час висихання в порівнянні з такою ж композицією без поєднання частинок малого розміру і великого вмісту пігменту і наповнювача. У той же час даний винахід дозволяє використовувати менш емульсійний полімер, не жертвуючи при цьому стабільністю композиції або довговічністю.

Серед інших підходів як у сфері фарб для розмітки доріг, так і в цілому лакофарбових матеріалів слід відзначити створення композицій, які включають нові гібридні смоли, що поєднують різні властивості.

Останнім часом майже у всіх галузях промисловості зростає необхідність створення функціональних поверхонь. Торкнулася ця тенденція і фарб для розмітки. Даан Роозегаарде, дизайнер з Нідерландів, разом з компанією «Heijmans» представив інноваційний проект «розумного шосе», оснащеного інтерактивним освітленням. Інноваційна розмітка, яку вони пропонують, буде мати погодні індикатори у вигляді сніжинок, які світяться під час ожеледиці або похолодання. На поверхню дороги наноситься прозора фарба, яка під час зниження температури буде проявлятися на поверхні асфальтобетону, інформуючи водіїв про небезпечну ситуацію на дорозі.

Така фарба, що чутлива до температури, застосовується вже протягом тривалого часу у виготовленні звичних нам речей, зокрема для упаковок дитячого харчування. Компонентом такої фарби, який відповідає за індикаторні властивості, є термохромні пігменти і полімери [17].

ВИСНОВКИ

Отже, розглянуті результати досліджень, хоча й вирішують велику кількість проблем, пов'язаних з використанням водно-дисперсійних фарб для розмітки автодоріг, проте головні споживчі властивості як фарби, так і покриття все ще не достатньо висвітлені та потребують нових досліджень. Перш за все це стосується температури, при якій можна використовувати таку фарбу, бо відомо, що навіть швидковисихаючі водно-дисперсійні фарби повинні застосовуватися на дорозі при температурі більше 10 °С і вище. По-друге, довговічність водно-дисперсійних фарб саме для розмітки складає до одного року в кращому випадку. А у нас в країні – не більше 3-х місяців.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Голубенко, В. В. Влияние свойств асфальтобетонного покрытия на срок службы горизонтальной разметки [Текст] : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.23.11 / В. В. Голубенко, Сиб. автомобил.-дорож. акад. (СибАДИ). – Омск, 2003. – 18 с.
2. Schall, D. C. Low-temperature waterborne pavement marking paints: a road assessment of this low-VOC option [Текст] / D. C. Schall, K. B. Kosto // JCT CoatingsTech. – 2008. – № 7. – P. 22–30.
3. Pat. 0200249 EP, IPC E01F 9/04, C09D 5/00, B05D 3/10. Method of applying a road marking composition / Lonis Carolus Johannes Maria, Nieuwenhuis Klaas ; applicant Akzo N. V. – № 86200531.1 ; filing date 01.04.86 ; publication date 10.12.86, Bulletin 86/45. – 4 p.
4. Pat. 0654068 B1 EP, IPC C09D 5/00, 5/02, E01F 9/04. Method and device for applying surfaces markings to roads and other areas used by traffic / Boldt Peter Christian ; applicant Plastiroute S. A. – № 94918828.8 ; filing date 31.05.94 ; publication date 24.09.97, Bulletin 97/39. – 13 p.
5. Pat. 0791637 EP, IPC C09D 5/00, C09D 7/12.Water-based road marking paint / Pirotta Marico Giuseppe, Sanfilippo Angelo, Trapani Andrew Paul ; applicant Rohm and Haas Company. – № 97301031.7 ; filing date 18.02.97 ; publication date 03.06.98, Bulletin 1988/23. – 8 p.
6. Pat. 2077305 A2 EP, IPC C09D 143/02, C09D 179/00, C09D 139/02, C08L 43/02, C08L 79/00, C08L 39/02, C08K 5/51. Fast dry, shelf stable aqueous coating composition comprising a phosphorus acid polymer / Matthews Mary Anne R., Schall Donald Craig ; applicant Rohm and Haas Company. – № 08173146.5 ; filing date 31.12.08 ; publication date 08.07.09, Bulletin 2009/28. – 16 p.
7. Pat. 0525977 A1 EP, IPC C09D 125/14, C09D 133/06, C09D 151/00. Fast dry waterborne traffic marking paint / Clinnin David D., Heiber William G., Lewarchik Ronald J. ; applicant Morton International, Inc. – № 92305844.0 ; filing date 25.06.92 ; publication date 03.02.93, Bulletin 93/05. – 19 p.
8. Pat. 0950763 A1 EP, IPC E01 F 9/04, C09D 5/02, C09D 133/10. Wear-resistant traffic marking and aqueous traffic paint / Brown Ward Thomas, Hermes Ann Robertson ; applicant Rohm and Haas Company. – № 99302594.9 ; filing date 01.04.1999 ; publication date 20.10.1999, Bulletin 1999/42. – 21 p.
9. Pat. 5403393 US, IPC C09D 195/00, C09D 7/12. Thick film washout resistant coatings / Dubble William H. ; applicant Dubble William H. – №191779 ; filing date 03.02.94 ; publication date 04.04.95. – 4 p.

10. Pat. 1057876 EP, IPC C09D 7/14, C09D 5/02,C09D 5/00. Method of producing a Two-pack-Fast-setting Waterborne Paint Composition and the paint composition therefrom / Brown Ward Thomas ; applicant Rohm and Haas Company. – № 00304282.7 ; filing date 22.05.00 ; publication date 17.07.02, Bulletin 2002/29. – 9 p.
11. Pat. 0764699 A2 EP, IPC C09D 5/00, C08F 8/30, C08F 8/42. Method of producing wear resistant traffic markings / Schall Donald Craig, Lavoie Alvin Charles, Landy Francis Joseph ; applicant Rohm and Haas Company. – № 96306522.2 ; filing date 09.09.1996 ; publication date 26.03.1997, Bulletin 1997/13. – 24 p.
12. Pat. 4296226 US, IPC C08F 16/38, C08F 216/38. Vinyl polymer with acetylacetoxy groups, process for its manufacture and an agent obtained thereof / Braun Helmut, Rauterkus Karl J., Rinno Helmut ; applicant Hoechst Aktiengesellschaft. – № 167052 ; filing date 09.07.80; publication date 20.10.81. – 6 p.
13. Pat. 4421889 US, IPC C08L 35/02, C09D 3/74. Aqueous dispersion paints and process for making the same / Braun Helmut, Rinno Helmut, Stelzel Werner ; applicant Hoechst Aktiengesellschaft. – № 493803 ; filing date 13.05.83 ; publication date 20.12.83. – 11 p.
14. Pat. 1362896 B1 EP, IPC C09D 5/00. Method of producing wear resistant traffic markings / Hermes Ann Robertson, Landy Francis Joseph, Schall Donald Craig ; applicant Rohm and Haas Company. – № 03252661.8 ; filing date 26.04.03 ; publication date 26.07.06, Bulletin 2006/30. – 21 p.
15. Pat. 20050222299 A1 US, IPC C08K 3/20. Aqueous coating composition / Edwards Steven, Garzon Alain, Gebhard Matthew ; applicant Rohm and Haas Company. – № 11/083450 ; filing date 18.03.05 ; publication date 06.10.05. – 6 p.
16. Pat. 1505127 A1 EP, IPC C09D 5/00, C09D 151/00, C08F 265/04, C08F 265/06, C08F 291/00. Aqueous traffic paint and method of application / Hermes Ann R., Matthews Mary Anne, Schall Donald C., Sobczak Jeffrey J. ; applicant Rohm and Haas Company. – № 04254466.8 ; filing date 27.07.04 ; publication date 09.11.05, Bulletin 2005/06. – 17 p.
17. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов [Текст] / А. Д. Яковлев. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с.
18. Pat. 2004263001A JP, IPC C09D 7/12, C09D 5/00, C09D 133/00, C09D 133/02, C09D 135/00. Quick-drying aqueous coating composition for road surface marking / Negayama Sadao, Ishii Naomi ; applicant Gantsu Kasei KK. – № JP 2003000052687 ; filing date 28.02.03 ; publication date 24.07.04. – 10 p.
19. Pat. 1947148 A2 EP, IPC C09D 5/02, C09D 7/12. Fast-drying aqueous compositions with hollow particle binders and traffic paints made therewith / Hermes Ann R., Landy Francis J., Matthews Mary Anne R., Schall Donald C. ; applicant Rohm and Haas Company. – № 08250142.0 ; filing date 11.01.2008 ; publication date 23.07.2008, Bulletin 2008/30. – 18 p.
20. Pat. 2333022 B1 EP, IPC C09D 5/00, C09D 5/02, C09D 133/06. High PVC fast-drying aqueous binder compositions with small particle binders and traffic markings made therewith / Hermes Ann Robertson, Kosto Kim B, Matthews Mary Anne R., Schall Donald C. ; applicant Rohm and Haas Company. – № 10192523.8 ; filing date 25.11.10 ; publication date 27.06.12, Bulletin 2012/26. – 16 p.

Отримано 13.12.2013

Р. С. ЕРМОЛЮК

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК ДЛЯ РАЗМЕТКИ АВТОДОРОГ

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского

Доказана необходимость улучшения потребительских свойств красок на водной основе для разметки автодорог. Исследованы и проанализированы подходы отдельных ученых в создании высококачественных красок для устройства разметки на дорожном полотне. Выявлено, что основными направлениями, в которых происходит развитие в технологии красок для разметки проезжей части являются исследования, направленные на ускорение высыхания покрытия, на повышение износостойкости покрытия, на снижение стоимости краски, другие исследования. Описаны и объяснены недостатки использования того или иного метода улучшения свойств красок для разметки. Выделены приоритетные технологии создания высококачественных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов для разметки автомобильных дорог, которые требуют дальнейшего развития и изучения. В результате анализа ситуации в Украине выявлены недостатки красок для разметки, которые используются в нашей стране.

водно-дисперсионные краски, разметка автомобильных дорог, потребительские свойства, качество

ROMAN IERMOLIUK

CURRENT APPROACHES TO THE CREATION OF HIGH-QUALITY WATER-BASED ROAD MARKING PAINTS

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky

The necessity to improve the consumer properties of water-based paint for road markings has been proved. The approaches of individual scientists in the creation of high-quality paints for marking the roadway have been investigated and analyzed. It has been found out that the main areas in which there is a development in the technology of paints for road markings are: research aimed at accelerating the drying of coatings, research aimed at improving the wear resistance of coatings; research aimed at reducing the cost of paint, other studies. The disadvantages of using a particular method to improve the properties of road marking paints have been described and explained. The priority technologies for creating high-quality water-based road marking paints, which require further development and study have been identified. As a result of analyzing the situation in Ukraine the deficiencies of marking paints which are used in our country have been found out.

water-based paints, road markings, consumer properties, quality

Єрмолюк Роман Станіславович – аспірант кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: водно-дисперсійні лакофарбові матеріали. Матеріали для розмічання проїзної частини доріг. Розробка лакофарбових матеріалів підвищеної довговічності для розмічання проїзної частини доріг.

Ермолюк Роман Станиславович – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: водно-дисперсионные лакокрасочные материалы. Материалы для разметки проезжей части дорог. Разработка лакокрасочных материалов повышенной долговечности для разметки проезжей части дорог.

Iermoliuk Roman – post-graduate student, Commodity and Examination of Non food Goods Department, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky. Scientific interests: water-based paints. Materials for road markings. Development of coatings for enhanced durability road markings.

УДК 678.686.01

В. В. ЗОЛОТАРЬОВА
Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського

ЗНОСОСТІЙКІ ЕПОКСИПОЛІМЕРИ НА ОСНОВІ РІДКИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ МАСТИК

В результаті досліджень виявлено досить складний характер впливу рідких реакційно-здатних каучуків – тіоколу і карбоксилатних сополімерів олігобутадієну з акрилонітрилом на зносостійкість і фізико-механічні властивості епоксидних полімерів. Встановлено, що ефект залежить від хімічної природи і вмісту каучуків, а також режиму затвердіння епоксидних композицій. Показано, що в разі збільшення вмісту тіоколу спостерігається практично лінійне зниження зносостійкості епоксидного полімеру. У той же час при введенні олігобутадієнових каучуків вдається підвищити зносостійкість більш ніж у два рази в порівнянні з базовим епоксидним полімером.

епоксидна смола, отверджувач, модифікація, рідкий тіокол, карбоксилатний олігобутадієновий каучук, зносостійкість, фізико-механічні властивості, термодинамічна сумісність

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Епоксидні композиційні матеріали давно і з успіхом застосовуються для отримання захисних, у тому числі зносостійких, покриттів [1–3]. Зазвичай епоксидні композиційні матеріали є багатокомпонентними системами, що містять, крім епоксидної смоли і затверджувача, пластифікатори, активні розріджувачі, флексибілізатори, дисперсні наповнювачі та інші функціональні добавки. Всі ці компоненти, природно, певним чином впливають на технологічні та фізико-механічні властивості епоксидних полімерів (ЕП).

Затверділі епоксидні смоли характеризуються порівняно невисокими ударостійкістю та тріщиностійкістю, що значною мірою обмежує їх застосування в умовах впливу ударних і вібраційних навантажень і термоциклювання. Одним із найбільш ефективних шляхів усунення зазначених недоліків є модифікація ЕП низькомолекулярними каучуками з кінцевими реакційноздатними групами [4, 5]. Хоча механізм зміцнення епоксидів каучуками до сьогодні в повній мірі не висвітлено, ефект широко використовується для підвищення статичної та динамічної адгезійної міцності, ударо-, та вібростійкості епоксидних матеріалів [5–7]. Вплив реакційноздатних рідких каучуків на зносостійкість ЕП практично не вивчено (виняток становлять лише епоксиди, що містять тіокол [8]). У зв'язку з цим нами було зроблено спробу заповнити цю прогалину.

Метою статті є вивчення впливу модифікуючих добавок рідких реакційноздатних каучуків на зносостійкість і деформаційно-міцнісні характеристики єпоксидних полімерів.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження була обрана промислова діанова смола ЕД-20 (масова частка епоксидних груп 21,7 %, молекулярна маса 400).

За каучуки були використані бутадієнові олігомери з кінцевими карбоксильними групами СКД-КТРА і СКН-30КТР (далі відповідно СКД і СКН-30) та тіокол з кінцевими сульфгідрильними групами. Основні властивості каучуків наведені в таблиці. Для посилення ефекту модифікування суміщення каучуків з епоксидною смолою проводили при підвищеній температурі (160 °С) протягом 2-х годин. У цих умовах, як було показано раніше [9, 10], відбувається хімічне зв'язування молекул каучуку і смоли за рахунок реакції етерифікації карбоксильних груп з епоксигрупами [9], або реакції тіоетерифікаціі сульфогідрильних і епоксидних груп [10]. Таким чином, об'єктами дослідження

© В. В. Золотарьова, 2014

Таблиця – Основні властивості каучуків

Марка каучуку	Молекулярна маса	Зміст акрилонітрила, %	Кількість карбоксильних груп,%	Кількість сульфогідрильних груп, %	Параметр розчинності, $(МДж / м^3)^{0,5}$
Тіокол	2 000	0	0	3,1	19,1
СКД-КТРА	2 800	0	2,90	0	15,7
СКН-30КТР	3 200	27,3	2,97	0	17,8

служили не механічні суміші індивідуальних компонентів, а продукти реакції їх взаємодії, які представляють собою блок-олігомери, що містять одну молекулу каучуку і дві молекули епоксидної смоли.

Як отверджувач епоксидної смоли був обраний діетилентриамін (ДЕТА).

Затвердження композицій здійснювали за двома режимами:

– холодне тверднення: (20±2) °С / 240 год (режим I)

– тверднення з термообробкою: (20±2) °С / 24 год + 120 °С / 3 ч (режим II).

У роботі використовували такі методи досліджень.

Показник стирання (J мм^3/м) визначали за ГОСТ 11012-69 «Пластмассы. Методы испытания на абразивный износ» на машині типу APGI (Німеччина). Суть методу полягає у визначенні зменшення об'єму зразка в кубічних міліметрах в результаті стирання (зносу) на 1 м шляху стирання шліфувальною шкуркою. Навантаження на зразок становило 1 кг, довжина шляху стирання зразка – 10 м (25 оборотів циліндра машини). Руйнівне напруження (σ_p) і деформацію при розриві (ε_p) вимірювали на динамометрі типу Поляні [11] при швидкості розтягання $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ м/с. Мірою роботи руйнування A_p служила площа під цією кривою. Об'єкти дослідження являли собою плівки товщиною 100–150 мкм.

Динамічний модуль пружності (E' ГПа) і тангенс кута механічних втрат (tg δ) вимірювали на пристрої DMA 983 термоаналітичного комплекту DuPont 9900.

Густину зразків (ρ_t г/см^3) вимірювали методом градієнтної колонки за ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы»).

Параметр термодинамічної взаємодії χ_{23}^* між компонентами сумішей визначали методом зверненої газової хроматографії (ЗГХ) [12], використовуючи рівняння:

$$\chi_{23}^* = \frac{V_1}{V_2}\chi_{23} = \left[\frac{\ell_n V_{gcm} - \sum \varphi_1 \ell_n V_{gi} + \sum \varphi_i \ell_n V - \ell_u\left(w_2 v_2 + w_3 v_3\right)}{\varphi_2 \varphi_3}\right], \quad (1)$$

де w_2, w_3, v_2, v_3 – відповідно вагові частки і питомі обсяги компонентів суміші;
φ_2 і φ_3 – об'ємні частки компонентів суміші;
V_1 і V_2 – їх молекулярні обсяги;
$V_{gcм}$ і V_{gi} – відповідно питомі утримують обсяги суміші та *i*-го компонента.

Критичне значення параметра χ_{23}^* розраховували за формулою [13]:

$$\left(\chi_{23}^*\right)кр = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1/2} + \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{1/2}\right]^2, \quad (2)$$

де V_1, V_2, V_3 – молярні об'єми відповідно сорбату і компонентів суміші. Сорбатом служив бензол.

Параметр розчинності Гільденбранда розраховували за формулою [14]:

$$\delta^2 = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}, \quad (3)$$

де ΔE_i^* – внесок кожного атома і типу міжмолекулярної взаємодії в величину ефективної молярної енергії когезії;
N_A – число Авогадро,
ΔV_i – власний (ван-дер-ваальсовий) обсяг ланки, що повторюється, полімеру. Він складається з інкрементів ван-дер-ваальсових обсягів окремих атомів, що входять в цю ланку.

Як випливає з залежностей, наведених на рис. 1–4, рідкі каучуки роблять значний вплив на знос і деформаційно-міцнісні властивості ЕП. При цьому для тіоколу показник J швидко зростає із збільшенням концентрації модифікатора, а для карбоксилатних олігобутадієнових олігомерів після утворення невеликих максимумів (при концентрації каучуків 67 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли)

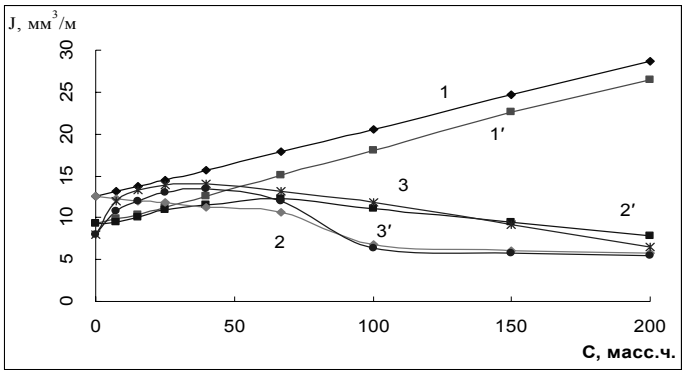


Рисунок 1 – Залежність зносу ЕП від вмісту каучуків: тіоколу (1, 1'), СКД (2, 2') і СКН-30 (3, 3'). Режим тверднення I (1, 3) і II (1', 3').

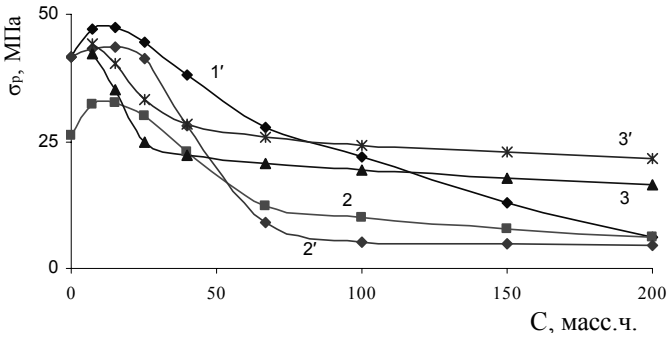


Рисунок 2 – Залежність міцності при розтягуванні від вмісту в ЕП каучуків: тіоколу (1'), СКД (2, 2') і СКН-30 (3, 3'). Режим тверднення I (2, 3) і II (1'– 3').

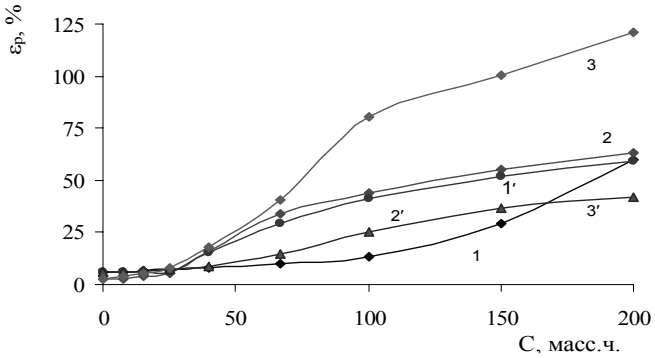


Рисунок 3 – Залежність деформації при розриві від вмісту в ЕП каучуків: тіоколу (1'), СКД (2, 2') і СКН-30 (3, 3 '). Режим тверднення I (2, 3) і II (1'–3 ').

спостерігається монотонне зменшення параметра J. У результаті при великому вмісті цих каучуків величина зносу знижується більш, ніж у два рази в порівнянні з вихідним ЕП.

При зіставленні концентраційних залежностей зносу і деформаційно-міцнісних характеристик звертає на себе увагу певна кореляція між залежностями J–C (рис. 3) и σ_p–C (рис. 2), отриманими для олігобутадієнових каучуків. У той же час для тіоколу така кореляція відсутня.

Для параметрів ε_p (рис. 3) і A_p (рис. 4) кореляції з концентраційною залежністю J (рис. 3), а також зворотною величиною 1/J (рис. 5) не спостерігається ні для одного з використаних каучуків.

Відзначимо, що експериментальні значення J для епоксидно-каучукових композицій досить добре корелюють з розрахунковими величинами (рис. 2). Розрахунок проводився за формулою [15] $J \approx \mu E / \sigma_p$, де μ – коефіцієнт тертя, E – модуль пружності, σ_p – міцність при розтягуванні. При цьому для епоксидної компоненти при розрахунку брали величину μ, що дорівнює 0,33, а для каучукової складової μ = 1,0. Для сумішевих епоксидно-каучукових систем μ розраховували за правилом адитивності.

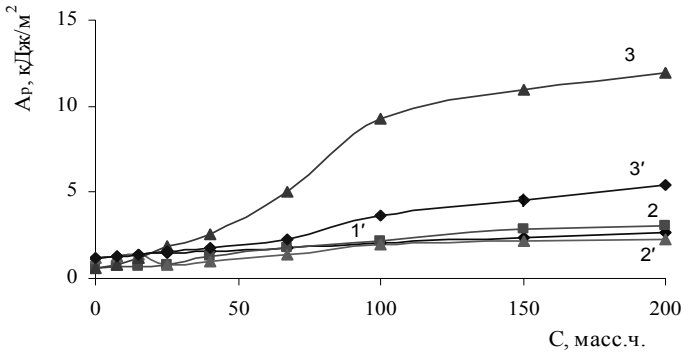


Рисунок 4 – Залежність роботи руйнування від вмісту в ЕП тіоколу (1'),СКД (2, 2 ') і СКН-30 (3, 3'). Режим тверднення I (2, 3) і II (1'– 3').

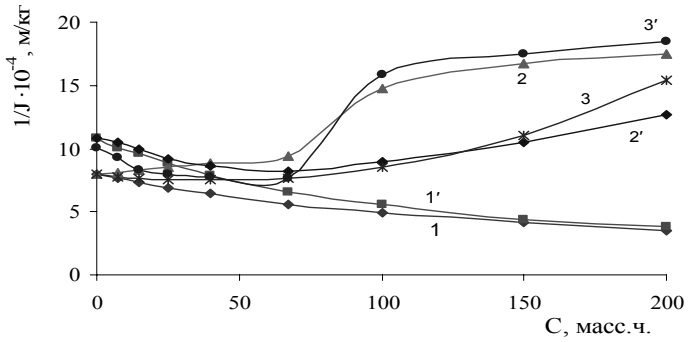


Рисунок 5 – Залежність зносостійкості від концентрації в ЕП тіоколу (1, 1'), каучуків СКД-КТРА (2, 2') і СКН-30 (3, 3'). Режим тверднення I (1–3) і II (1'–3 ').

Відповідність розрахункових і експериментальних значень спостерігається для олігобутадієнових каучуків. Для тіоколу також проявляється відповідність, проте тільки в зоні відносно невеликих (до 100 мас. ч.) вмістів модифікатора. При великих концентраціях характер зміни $J_{розр}$ та $J_{експ}$ протилежний: експериментальна залежність лінійно зростає, а для розрахункових значень, навпаки, спостерігається зниження зносу.

Перейдемо до більш детального обговорення результатів експерименту. Згідно з рисунком 5, зносостійкість епоксидно-каучукових композиційних матеріалів залежить від концентрації каучуку, його хімічної природи і режиму тверднення. У разі додавання тіоколу зносостійкість монотонно знижується зі збільшенням вмісту модифікатора, причому більш швидко для термооброблених зразків. Ефект може бути пов'язаний з невисокою зносостійкістю самого полісульфідного олігомеру. Тому збільшення концентрації більш схильного до зношування компонента обумовлює монотонне зниження зносостійкості сумішевих композицій. Відзначимо також, що зразки на основі епоксидно-тіоколових сумішей являють собою (на відміну від композицій, що містять олігобутадієнові каучуки) прозорі системи, що свідчить про хорошу сумісність компонентів. Це ж підтверджують дані розрахункових значень параметрів розчинності тіоколу й епоксидної смоли – відповідно 19,1 і 20,6 $(МДж/м^3)^{0,5}$. Значимість цих величин свідчить про їх гарну термодинамічну сумісність.

У той же час у разі олігобутадієнові каучуки СКД, як показано на рисунку 5, для зразків, отверджених без підігріву, зносостійкість зростає в міру збільшення вмісту модифікатора, причому особливо швидко в інтервалі $67 \le C \le 100$ мас. ч. Для зразків, підданих термообробці, характер концентраційної залежності зносостійкості зазнає істотних змін. Спочатку за умови збільшення концентрації каучуку стійкість до зношування монотонно зменшується, досягаючи мінімуму при С ~ 67 мас. ч., а потім, навпаки – монотонно зростає із збільшенням вмісту модифікатора СКД. При цьому якщо вміст каучуку (до ~ 40 мас. ч.) є невеликим, то зносостійкість термооброблених зразків вище, ніж зразків, отверджених без підігріву, за рахунок значно більшої величини 1/J для базового зразка на основі немодифікованої епоксидної смоли.

Для систем, модифікованих СКН-30 і отверджених без підігріву, спостерігається приблизно така ж залежність як для зразків, що містять каучук СКД, але тверднення шляхом термообробки, а саме,

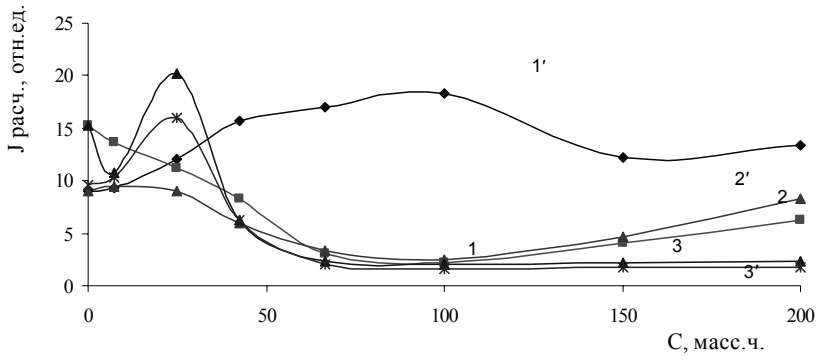


Рисунок 6 – Залежність розрахункових значень J від вмісту в ЕП каучуків: тіоколу (1'), СКД (2, 2') і СКН-30 (3, 3'). Режим тверднення I (2, 3) та II (1'–3').

якщо вміст каучуку становить до ~ 50 мас. ч., то має місце невелике зниження зносостійкості, а в разі збільшення концентрації СКН-30 відбувається досить швидке зростання величини 1/J майже в 2 рази. Для термооброблених зразків концентраційна залежність зносостійкості більш складна. Якщо вміст СКН-30 (до ~ 15 мас. ч.) є малим, то відбувається помітне зниження зносостійкості, потім у діапазоні $15 \leq C \leq 67$ мас. ч. величина 1/J зменшується із значно меншою швидкістю, а далі починає збільшуватися, причому найбільш швидке зростання зносостійкості спостерігається при $67 \leq C \leq 100$ мас. ч. Причиною такої значної залежності зносостійкості від концентрації каучуків СКД і СКН-30 і режиму тверднення зразків може бути різна ступінь сумісності компонентів суміші та фазового розділення в процесі тверднення епоксидно-каучукових сумішей. Очевидно, що на ці процеси має робити певний вплив сумісність каучуків як з епоксидною смолою, так і з твердненням. Мабуть, є оптимальний ступінь фазового розділення, що забезпечує найкраще поєднання показників зносостійкості й основних фізико-механічних властивостей, і це знаходить своє відображення як в розмірах часток каучукової фази, так і в ступені взаємодії між фазами, тобто адгезії між каучуковим компонентом і епоксидною матрицією.

Для того, щоб визначити зони термодинамічної сумісності, методом ЗГХ були отримані концентраційні залежності параметра термодинамічної взаємодії Флорі-Хаггінса в широкому інтервалі співвідношень компонентів бінарних сумішей смола-каучук і отверджувач ДЕТА-каучук.

Встановлено, що в дуже широкому інтервалі концентрацій каучуку СКД (20-90 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли ЕД-20) компоненти (смола і каучук) термодинамічно несумісні, про що свідчать значення $\chi_{23}^{*} > (\chi_{23}^{*})_{кр}$. Через це за умови тверднення сумішей епоксидної смоли з цим каучуком при кімнатній температурі реалізується висока ступінь фазового розділення та відбувається часткове розшарування композиції через ще більшу несумісность в отвердненій системі каучуку СКД з отверджувачем ДЕТА. При цьому зона термодинамічної несумісності каучуку і отверджувача ще ширше (від ~ 1 до 140 мас. ч. отверджувача на 100 мас. ч. каучуку). У світлі цього можна пояснити досить значне збільшення зносостійкості, якщо концентрація каучуку є вищою 67 мас. ч. Згідно з отриманими даними цьому діапазону відповідає не максимальна несумісність каучуку зі смолою, а навпаки, область, близька до значень $(\chi_{23}^{*})_{кр}$. Разом з тим, якщо врахувати рецептуру такої епоксидно-каучукової композиції, наприклад 100 мас. ч. смоли і 100 мас. ч. каучуку, то вона містить 12 мас. ч. отверджувача ДЕТА. Цьому співвідношенню отверджувача та каучуку відповідає зона їх максимальної несумісності. Це дозволяє припустити, що отверджувач буде витісняти каучук з матриці епоксидного полімеру. Внаслідок цього зовнішня поверхня епоксидного полімеру забагачуватиметься каучуковою компонентою, що забезпечує підвищення зносостійкості матеріалу. Прогрівання зразків призводить лише до ще більшого розшарування композиції та зменшення міжфазної взаємодії, що обумовлює зниження деформаційно-міцнісних характеристик і зносостійкості.

Для систем, що містять каучук СКН-30, через невисоку термодинамічну несумісность бінарних сумішей «смола-каучук» за умови вмісту каучуку при $9 \leq C \leq 37$ мас. ч. і гарну сумісність за наявності інших концентрацій фазовий поділ при отвердженні по режиму I реалізується не повною мірою. Не на стільки сильно цьому (фазовому розділенню) сприяє і отверджувач. Можна припустити, що в результаті тверднення композицій формуються ділянки, де немає розділення фаз, що і призводить до зниження зносостійкості матеріалу. Тільки за умови великого вмісту каучуку ($C > 67$ масс. ч.), коли роль цього компонента стає визначальною, починає позначатися позитивний вплив каучуку СКН-30. Прогрівання композицій, яке сприяє розділенню фаз, забезпечує суттєве підвищення

зносостійкості. Цей факт (поліпшення фазового розділення) був також підтверджений результатами досліджень методом динамічної механічної спектрометрії.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведених досліджень виявлено досить складний характер впливу рідких реакційноздатних каучуків на зносостійкість і деформаційно-міцнісні властивості епоксидних полімерів. Ефект залежить від хімічної природи і вмісту каучуку, режиму отвердження композиції. Показано, що для тіоколу спостерігається практично лінійне зниження зносостійкості із збільшенням його концентрації в епоксидній матриці. У той же час для олігобутадієнових каучуків при великому вмісті має місце істотне підвищення зносостійкості до значень приблизно в два рази більших, ніж у базового епоксиполімеру. Припущено, що такий вплив каучуків обумовлений як ступенем їх сумісності з епоксидною смолою на стадії суміщення, так і (причому в більшій мірою) ступенем фазового розділення епоксидного та каучукового компонентів у процесі отвердження композиції.

Виявлена кореляція між експериментальними і розрахунковими значеннями зносостійкості, а також концентраційними кривими стирання і когезійною міцностю при розтягуванні.

Планується продовження роботи у двох напрямках:

– вивчення впливу інших компонентів епоксидних композиційних матеріалів, які широко застосовуються для регулювання їх споживчих властивостей, а саме дисперсних наповнювачів (в тому числі й нанопорошків), активних роздріблювачів і пластифікаторів;

– практичне застосування отриманних результатів дослідження для захисту від зносу машин і механізмов під час їх експлуатації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Износостойкие композиты на основе реактопластов [Текст] : научное издание / П. В. Сысоев, М. М. Близнец, А. Л. Зайцев [и др.]. – Под ред. В. А. Белого. – Минск : Наука и техника, 1987. – 192 с.
2. Хахалина, Н. Ф. Композиционные полимерные материалы для направляющих металлорежущих станков [Текст] / Н. Ф. Хахалина, Л. А. Русанова, А. С. Лапидус // Пластические массы. – 1984. – № 6. – С. 20–22.
3. Крыжановский, В. К. Износостойкие реактопласты [Текст] / В. К. Крыжановский. – Л. : Химия, 1984. – 120 с.
4. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] : пер. с англ. / Дж. Мэнсон Дж., Л. Сперлинг ; Под ред. Ю. К. Годовского. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
5. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
6. Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик, Т. И. Григоренко // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 9–16.
7. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. Е. Константинова, Т. И. Григоренко // Вопросы химии и химической технологии, 2007. – № 5. – С. 98–102.
8. Крыжановский, В. К. Влияние топологической структуры и физического состояния индивидуальных эпоксиполимеров на их трибологические особенности [Текст] / В. К. Крыжановский, О. В. Конова // Трение и износ, 1993. – Т. 14, № 2. – С. 322–327.
9. Влияние жидких каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров [Текст] / Т. А. Кулик, Ю. С. Кочергин, Ю. С. Зайцев [и др.] // Пластические массы, 1985. – № 4. – С. 25–27.
10. Полімерні композиційні матеріали з підвищеною зносостійкістю / Ю. С. Кочергін, Т. І. Григоренко, В. В. Золотарьова, І. Г. Манець // Товарознавство та інновації : зб. наукових праць ДонНУЕТ. – Донецьк, 2009. – С. 79– 85.
11. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – М. : Химия, 1978. – 336 с.
12. Нестеров, А. Я. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров [Текст] / А. Я. Нестеров. – К. : Наук. думка, 1976. – 127 с.
13. Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry [Текст] / P. J. Flory. – Ithaca : N. J. Cornell Univ. Press., 1953. – 512 p.
14. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 248 с.
15. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров : Пер. с англ. / Д. В. Ван Кревелен. – Под ред. А. Я. Малкина. – М. : Химия, 1976. – 416 с.

Отримано 16.12.2013

В. В. ЗОЛОТАРЕВА

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ МАСТИК

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского

В статье отмечено достаточно сложный характер влияния жидких реакционноспособных каучуков – тиокола и карбоксилатных сополимеров олигобутадиена с акрилонитрилом на износостойкость и физико-механические свойства эпоксидных полимеров. Установлено, что дефект зависит от химической природы и содержания каучуков, а также режима отверждения эпоксидных композиций. Показано, что в случае увеличения содержания тиокола наблюдается практически линейное снижение износостойкости эпоксидного полимера. В то же время при введении олигобутадиеновых каучуков удается повысить износостойкость более чем в два раза по сравнению с базовым эпоксидным полимером.

эпоксидная смола, отвердитель, модификация, жидкий тиокол, карбоксилатный олигобутадиеновый каучук, износостойкость, физико-механические свойства, термодинамическая совместимость

VIKTORIYA ZOLOTAREVA

WEAR-RESISTANT EPOXY POLYMERS BASED ON LIQUID REACTIVE MASTICS

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky

In the article it has been determine a rather complex nature of the effect of reactive liquid rubber-Thiokol and carboxylate-acrylonitrile copolymers oligobutadiene on wear resistance and mechanical properties of epoxy polymers. It has been found out that the effect depends on the chemical nature and content of the rubber and the curing modes epoxy compositions. It has been shown that as the content of Thiokol observed almost linear decrease in wear resistance of epoxy resin. At the same time the introduction of oligobutadiene rubbers in large enough quantities can increase the wear resistance more than doubled compared to the baseline epoxy resin.

epoxy resin, hardener, modification, liquid thiokol, oligobutadienovy carboxylated rubber, wear resistance, mechanical properties, thermodynamic compatibility

Золотарьова Вікторія Володимирівна – старший викладач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: товарознавство пластичних мас.

Золотарева Виктория Владимировна – старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: товароведение пластических масс.

Zolotareva Viktoriya – senior lectures, Commodity and Examination of Non food Goods Department, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky. Scientific interests: commodity research of plastic the masses.

УДК 691.075.5

Ю. В. ЦАПКО
Київський науково-дослідний інститут судових експертиз Мін'юсту України

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ МОДИФІКУВАННІ ДЕРЕВИНИ

Розроблено методику визначення складових вільної поверхневої енергії твердих тіл на основі методу Фоукса, яка дозволяє давати кількісну оцінку дисперсної і полярних складових поверхневого натягу на межі міжфазного контакту і служить основою цілеспрямованого підбору ефективних модифікаторів деревини. Наведено результати досліджень вільної поверхневої енергії та їх складових – полярної і дисперсної для деревини сосни та берези і модифікаторів різної природи та структури. Визначення зазначених параметрів проведено методом тестових рідин. Встановлено послідовності зміни полярності і співвідношення їх з основною компонентою в дослідженому ряду деревних порід і модифікаторів, який узгоджується зі структурними і функціональними особливостями деревини.

адсорбція вільної поверхневої енергії, дисперсна і полярна складова, тверде тіло

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ

Енергетичний стан поверхні відіграє визначальну роль у фундаментальних фізичних процесах адсорбції, міграції адсорбованих частинок уздовж поверхні, хімічній взаємодії частинок поблизу розділу двох фаз. Якість модифікації целюлозовмісних матеріалів більшою мірою визначається рівнем адгезійного контакту на межі розділу фаз «покриття-матеріал», який у свою чергу залежить від характеру міжфазної взаємодії.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Проникність деревини визначається структурою і будовою мікро- і макрорівня деревної речовини, а також фізико-хімічними властивостями модифікаторів.

Спираючись на загальну будову клітини та особливості морфології хвойних і листяних порід, можна оцінити проникну здатність макромолекул розчину з точки зору розмірів основних анатомічних елементів провідної системи. Проведений аналіз дозволив виділити наступні рівні структури деревини залежно від розмірів провідних елементів [1]:

1) клітинна стінка включає мікрорівень або капіляри 1 роду – провідних елементів, які визначаються мікропорами в матриксі з розміром від 5...6 нм до 30...40 нм, міжфібриллярними порожнечами з розміром 5...10 нм.

2) міжклітинні елементи обміну представляють макрорівень або капіляри 2 роду – провідної системи деревини у вигляді отворів в маргінальній зоні мембрани, що розділяє порожнини, як правило, парних пір з розмірами отворів до 20 нм і внутрішньоклітинних розмірів від 13,8 до 39,4 мкм (хвойні породи).

Вільна енергія поверхні деревини може бути знижена в результаті адсорбції пластифікувальних, стабілізувальних речовин, частинки яких мають силове поле меншої інтенсивності, ніж у частинок деревини [2]. Таким чином, на поверхні деревини можуть адсорбуватися пластифікувальні, стабілізувальні речовини, що знижують поверхневий натяг. Величина адсорбції обумовлюється розміром вільної поверхні, тиском, концентрацією, температурою, а також природою адсорбенту і адсорбтива (адсорбуючого і адсорбувальної речовини). Отже, чим більше концентрація, тим більше адсорбція і навпаки. Залежність адсорбції від концентрації при постійній температурі зазвичай зображають ізотермами адсорбції. Адсорбційна рівновага наступає тоді, коли швидкість процесу адсорбції

© Ю. В. Цапко, 2014

дорівнює швидкості зворотного процесу десорбції. Швидкість процесу адсорбції залежить як від концентрації вільних точок на поверхні адсорбенту, так і від концентрації молекул адсорбтива в об'ємі.

МЕТА РОБОТИ

Визначення умов спрямованої зміни поверхневих енергетичних характеристик деревини при модифікації сумішами неорганічних і органічних речовин.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Ефективність нанесення просочувальних складів, антипіренів, антисептиків і гідрофобізаторів, їх розтікання і прилипання до різних поверхонь обумовлена вільною енергією поверхні, в аспекті полярної і дисперсної частин обох компонентів (модифікатора і поверхні деревини). Для оцінки поверхневої енергії деревини та модифікаторів використовували метод Фоукса [3, 4], який дозволяє врахувати дисперсійні, водневі та диполь-дипольні взаємодії на міжфазній границі тверде тіло-рідина:

$$\cos\theta = -1 + 2\left[\left(\sigma^{\mathrm{d}}_{тг} \cdot \sigma^{\mathrm{d}}_{жг}\right)^{1/2} + \left(\sigma^{p}_{тг} \cdot \sigma^{p}_{жг}\right)^{1/2}\right] \cdot \sigma^{-1}_{жг}, \quad (1)$$

де індекс p означає складову повної поверхневої енергії, яка обумовлена водневими та диполь-дипольними взаємодіями, а індекс d – дисперсійними взаємодіями. Дане рівняння має дві невідомі величини $\sigma^{\mathrm{d}}_{тг}$ та $\sigma^{p}_{тг}$ і для практичного використання необхідні дані контактних кутів для двох різних рідин з відомими поверхневими натягами $\sigma^{\mathrm{d}}_{жг}$ та $\sigma^{p}_{жг}$.

Спочатку була визначена вільна енергія поверхні (ВЕП) дерев'яних зразків без просочення і з просоченням. Виміри проводилися за методом лежачої краплі, як тестові рідини використовували воду і етиленгліколь. При виборі рідин враховувалася можливість адсорбції рідини після формування краплі: 98 % початкового об'єму краплі повинні були бути видними в ході дослідження. На кожному зразку було сформовано 10 крапель, середнє значення наведено в таблиці нижче. За даними крайових кутів була розрахована ВЕП за методом Фоукса. Результати визначення крайового кута змочування тестовими рідинами і визначення відповідних компонентів вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Крайовий кут змочування та компоненти вільної енергії поверхні деревини

Деревина	Крайовий кут		Вільна енергія поверхні			
	вода	етиленгликоль	загальна	полярна	дисперсна	
сосна	73,2	42,4	49,6	8,2	41,4	16,5
береза	68,6	41,8	55,4	33,3	22,1	60,1

Процес просоченням деревини залежить від поверхневих властивостей, таких як поверхневий і міжфазний натяг, вільна енергія поверхні, адгезія. Ефективність нанесення просочувальних складів, антипіренів, антисептиків і гідрофобізаторів, їх розтікання і прилипання до різних поверхонь обумовлена вільною енергією поверхні, в аспекті полярної і дисперсної частин обох компонентів (модифікатора і поверхні деревини). Однак для визначення ефективного модифікування по відношенню їх нанесення на тверду поверхню необхідно знати ВЕП (на основі двокомпонентної моделі Фоукса) і адгезійні властивості модифікатора.

Для антипірену на основі сумішей сульфатів і фосфатів амонію за допомогою контактного кута і метода Фоукса розраховані полярні і дисперсні компоненти при обробленні деревини (табл. 2).

Таблиця 2 – Крайовий кут змочування та компоненти вільної енергії антипірену

Характеристики ВЕП	Антипірен
Поверхневий натяг, мН/м	22,1
Кут змочування, °	29,0
Полярна складова, мДж/м^2	47,8
Дисперсна складова, мДж/м^2	4,6
Загальна ВЕП, мДж/м^2	52,4
Полярність розчину, %	8,7

Для визначення вільної енергії поверхні антисептиків було виміряно крайовий кут змочування тефлонової пластини та розраховані компоненти ВЕП (табл. 3).

Таблиця 3 – Компоненти вільної енергії антисептиків

Антисептик	Крайовий кут змочування тефлону, θ, °	Вільна енергія, мДж/м^2			Полярність, %
		загальна	полярна	дисперсна	
Полігексаметиленгуанідин фосфат	67,4	34,6	3,6	31,0	10,4
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметил-бензиламоній хлорид	66,8	33,2	3,1	30,1	9,3
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду	71,8	35,7	6,4	29,3	17,9
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію	72,2	36,2	6,3	29,9	17,4

Для того, щоб оцінити, наскільки міцні зв'язки між модифікаторами і антипірованою деревиною, необхідно також визначити поверхневу і міжфазну енергію системи. Результати визначення крайового кута змочування модифікаторами і визначення відповідних компонентів вільної енергії поверхні деревини сосни та берези наведено у таблиці 4.

Таблиця 4 – Компоненти вільної енергії поверхні модифікованої деревини

Матеріал модифікований сумішшю сульфатів і фосфатів амонію	Крайовий кут змочування, θ, °	Вільна енергія поверхні, мДж/м^2			Полярність, %
		загальна	полярна	дисперсна	
Полігексаметиленгуанідин фосфат					
сосна	27,8	38,09	3,94	34,15	8,1
береза	27,8	39,12	4,02	35,10	8,2
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид					
сосна	27,7	28,91	3,31	25,60	8,5
береза	27,6	27,18	3,22	23,96	8,7
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду					
сосна	26,3	26,82	2,92	23,90	10,9
береза	26,4	27,44	2,88	25,56	11,3
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію					
сосна	26,4	26,20	2,84	23,36	10,8
береза	26,2	28,33	2,77	23,56	11,9

Як показало дослідження, вільна енергія і полярність деревини зменшуються при збільшенні вмісту активної речовини в ній (просоченні).

Розглядаючи захист деревини від вологості на тривалий період, слід врахувати два параметри: крайової кут змочування по поверхні водою і міжфазний натяг між покриттям і модифікованою деревиною. Чим більше крайової кут, тим краще проявляються водовідштовхувальні властивості. Останні дослідження міжфазної взаємодії вода-дерево і дерево-покриття показали тенденцію до заміщення фаз, тобто до розриву зв'язків дерево-покриття під дією вологи, що вигідно з точки зору термодинаміки.

Полісилоксани широко застосовуються при виготовленні покриттів для різних поверхонь [5], зокрема, на їх основі виробляються різні лакофарбові матеріали (фарби, просочення, шпаклівки і т. п.). Молекула полісилоксану складається з-SiO-скелета і різних органічних радикалів; деякі метильні радикали заміщені складними органічними групами, наприклад ефірами. Такі з'єднання особливо цінні, завдяки високій термічній стабільності. Силоксани мають найменший поверхневий натяг з усіх відомих робочих рідин. У результаті обробки поверхні полісилоксановим розчином поліпшується її термічна стабільність і адгезія, водо-і брудовідштовхувальні властивості за рахунок зменшення поверхневого натягу плівок. Збільшення стабільності поверхні може бути оцінене за допомогою вимірювання крайового кута змочування і поверхневого натягу. Зменшення поверхневого натягу безпосередньо залежить від вмісту диметилокиду кремнію: чим більше груп – [SiO(CH3)2]-, тим менше поверхневий натяг силоксану.

Вплив функціональних груп на термічну стійкість було розглянуто на прикладі двох силоксанів: [C2H5SiHO]n – поліетилгідридсилоксан [(CH3)SiO]n – полідиметилсилоксан у 5 % робочого розчину у гексані.

Були виміряні ВЕП і полярні компоненти для їх розчинів у гексані. Для цього покривали скляну пластину їх розчинами і вимірювали контактний кут. За даними вимірювання на основі моделі Фоукса провели розрахунки ВЕП (табл. 5)

Таблиця 5 – Компоненти вільної енергії гідрофобізаторів

Характеристики ВЕП	$[C_2H_5SiHO]n$	$[(CH_3)SiO]n$
контактний кут по воді, °	87,1	81,0
контактний кут по дийодометану, °	44,6	62,0
Полярна складова, мДж/м^2	1,04	2,07
Дисперсна складова, мДж/м^2	37,23	27,42
Загальна ВЕП, мДж/м^2	38,27	32,39
Полярність поверхні, %	2,72	15,34

У результаті проведених досліджень встановлено, що полярність полідиметилсилоксану вище, ніж у поліетилгідридсилоксану та у дерев'яних зразків, крім того, полярність поліетилгідридсилоксану мінімальна серед усіх зразків. У результаті зіставлення даних можна зробити висновок, що поліетилгідридсилоксан буде краще взаємодіяти з деревом, що містить більш високу концентрацію активного компонента, і навпаки, полідиметилсилоксан буде краще наноситися на дерево з мінімальною кількістю просочення, а тому згідно з рівнянням Фоукса-Допре термодинамічна робота адгезії (табл. 6) повинна бути вища:

$$W = 2 \cdot \left(\sigma_s^d \cdot \sigma_a^d\right)^{1/2} + 2 \cdot \left(\sigma_s^p \cdot \sigma_a^p\right)^{1/2}, \quad (2)$$

де σ_s^p, σ_s^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії деревини,
а σ_a^p, σ_a^d – полярна і дисперсна складові поверхневої енергії покриття.

Таблиця 6 – Компоненти вільної енергії поверхні модифікованої деревини

Матеріал модифікований сумішшю сульфатів і фосфатів амонію	Термодинамічна робота адгезії, мДж/м^2	
	$[C_2H_5SiHO]n$	$[(CH_3)SiO]n$
Полігексаметиленгуанідин фосфат		
сосна	62,69	55,04
береза	59,03	51,88
Полігексаметиленгуанідин гідрохлорид + алкілдиметилбензиламоній хлорид		
сосна	63,41	55,66
береза	61,69	54,18
Полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду		
сосна	76,67	67,11
береза	74,94	65,61
Полігексаметиленгуанідин поліфосфат амонію		
сосна	85,11	74,44
береза	85,99	75,22

Як видно з табл. 6, найбільшою роботою адгезії до деревини володіє поліетилгідридсилоксан, однак і полідиметилсилоксан показав значні адгезійні властивості до деревини обробленої антипіренами та антисептиками.

Таким чином, збільшення активного компонента (просочення) призводить до зниження ВЕП і полярності поверхні деревини. У результаті комплексного підходу до поверхневих властивостей (вивченню змочуваності, полярності, міжфазного натягу) можна підібрати стабільні покриття для деревини різної якості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сафин, Р. Г. Основы переработки древесных материалов : учеб. пособие [Текст]. – М. : ГОУ ВПО МГЛУ, 2005. – 196 с. – 1500 пр. – ISBN 5-8135-0287-4.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов [Текст]. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 464 с. : ил. – 23700 пр. – ISBN 5-7245-0244-5.

3. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности [Текст] / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2008. – 508 с. – 1500 пр. – ISBN 978-5-91559-008-2.
4. Козлова, Г. А. Физическая и коллоидная химия. Поверхностные явления : учеб.-метод. пособие [Текст] / [Г. А. Козлова, Е. А. Тиньгаева]. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 80 с. – 100 пр. – ISBN 978-5-398-00869-2.
5. Микитин, М. К. Химия в реставрации : Справ изд. [Текст]/ М. К. Микитин, Е. П. Мельникова. – Л. : Химия, 1990. – 304 с. – 1500 пр. – ISBN 978-5-398-00869-2.
6. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология [Текст] : пер. с англ. / Э. Кинлок. – М. : Мир, 1991. – 484 с. – 1860 пр. – ISBN 5-03-002028-4.

Отримано 17.12.2013

Ю. В. ЦАПКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ

Киевский научно-исследовательский институт судебных экспертиз МЮ Украины

Разработана методика определения составляющих свободной поверхностной энергии твердых тел на основе метода Фоукса, которая позволяет давать количественную оценку дисперсной и полярных составляющих поверхностного натяжения на границе межфазного контакта и служит основой целенаправленного подбора эффективных модификаторов древесины. Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и их составляющих – полярной и дисперсной для древесины сосны и березы и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлено последовательности смены полярности и соотношение их с основной компонентой в исследованном ряду древесных пород и модификаторов, который согласуются со структурными и функциональными особенностями древесины.

адсорбция свободной поверхностной энергии, дисперсная и полярная составляющая, твердое тело

YURIY TSAPKO

OF SURFACE ENERGY CHARACTERISTICS FOR MODIFICATION OF WOOD

Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine

The method of determining the components of the surface free energy of solids on the basis of Fouks, which can give a quantitative assessment of dispersion and polar components of surface tension on the border contact, and is the basis of purposeful selection of efficient wood modifiers. The results of studies of free surface energy and its components – the polar and disperse wood pine and birch and modifiers of different nature and structure have been given. Determination of these parameters carried out by the test liquids. It has been found out that sequence polarity and value of the main components in the investigated range of tree species and modifiers, which are consistent with the structural and functional characteristics of wood.

adsorption, surface free energy, disperse and polar component, solid

Цапко Юрій Володимирович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник лабораторії криміналістичних видів досліджень Київського науково-дослідного інституту судових експертиз Міністерства юстиції України. Наукові інтереси: дослідження процесів біологічного та термічного руйнування целюлозовмісних матеріалів, захист від зовнішніх агресивних середовищ, процеси створення модифікаторів, модифікованих матеріалів і виробів.

Цапко Юрий Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории криминалистических видов исследований Киевского научно-исследовательского института судебных экспертиз Министерства юстиции Украины. Научные интересы: исследования процессов биологического и термического разрушения целлюлозосодержащих материалов, защита от внешних агрессивных сред, процессы создания модификаторов, модифицированных материалов и изделий.

Tsapko Yuriy – PhD (Eng.), forensic laboratory species research, Kiev Research Institute of Forensic Examination of the Ministry of Justice of Ukraine. His research interests include the study of biological and thermal destruction of cellulose materials, protection against external corrosive environments, processes of creation modifiers and materials and products.

УДК 678.686

Е. Э. САМОЙЛОВА
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ОЦЕНКА ВКЛАДА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Показана перспективность разделения вклада топохимических реакций и сквозьрастворных реакций гидратации портландцемента водноспиртовыми растворами (ВС). Определена концентрация центров гидратации (ЦГ) на поверхности портландцемента. При концентрации ВС раствора C^0_{BC} = 55,1 % проявляются все ЦГ, которые могут быть отождествлены с минералами C_3A и C_3S, а их концентрация на поверхности цемента оценивается как $C_{пов.} = 2{,}1 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$. В водно-спиртовых растворах с повышением концентрации этанола процесс гидратации замедляется, но при заметной скорости процесса вклад топохимических реакций незначителен и снижается с повышением скорости гидратации. В частности, при концентрации спирта C^0_{BC} = 55,1 %, количество израсходованной воды на гидратацию составляет всего около 0,02 мл/г цемента; на топохимические реакции приходится не более 12,5 % от этого количества.

портландцемент, центры гидратации, топохимические реакции, динамика гидратации

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Известно, что процесс гидратации порландцемента может протекать как через водную среду путем растворения клинкерных фаз (назовем этот сквозьрастворный механизм Р-реакциями), так и топохимически, т. е. непосредственно на поверхности (Т-реакции). Соответственно, и механизм твердения системы «цемент-вода» может быть сквозьрастворный (Р) и топохимический (Т).

В данной работе под Т-реакциями приняты реакции гидратации цементных минералов непосредственно на поверхности цементных зерен с образованием нерастворимой новой фазы (гидратных образований).

Целью данной работы является разработка методического подхода и оценки вклада топохимических реакций на начальной стадии гидратации портландцемента.

Поскольку разделить Т- и Р- реакции при гидратации цемента водой затруднительно, использовали водно-спиртовые растворы.

Исходные материалы: промышленный образец портландцемента марки М400; спирт «Септол» (95,4 % спирта этилового по объему), вода дистиллированная.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Навеску сухого цемента (30,0 г) помещали в стеклянный цилиндр V = 100 мл и заливали водно-спиртовым (ВС) раствором (V^0_{BC}) заданной концентрации (C^0_{BC}, % спирта объемный).

Цилиндр герметизировали полиэтиленовой пленкой и скотчем и выдерживали при комнатной температуре (18–21 °С) в течение t суток. Каждые двое суток цементный слой перемешивали.

По истечении времени t измеряли плотность отстоявшегося водно-спиртового раствора ареометром при 20 °С (ρ_{20}, г/см^3). После прекращения изменения плотности $\rho_{вс}$ контролировали этот показатель пикнометрическим методом и переходили к следующей серии измерений с ВС раствором меньшей концентрации C^0_{BC}.

Расчет количества связанной при гидратации воды находили по изменению концентрации спирта в ВС растворе:

$$\Delta V^t_B = V^0_{BC} \cdot (1 - C^0_{BC} / C^t_{BC}), \text{мл}, \quad (1)$$

© Е. Э. Самойлова, 2014

где V^0_{BC} – исходное количество водно-спиртового раствора (мл) с исходной концентрацией C^0_{BC} (% этилового спирта по объему),
C^t_{BC} – концентрация ВС раствора к моменту времени t.

Концентрацию спирта находили по плотности ρ_{20} из справочных таблиц [5, С. 369–370, 6, С. 264]. При выводе формулы исходили из инертности абсолютного спирта к цементу [7, С. 93].

Значение V^0_{BC} находили с учетом количества ВС раствора, удерживаемого цементным слоем (объем этого слоя $V_ц$):

$$V^0_{BC} = (V_ж - V_ц) + V_{BC}(ЦСI), \quad (2)$$

где $V_ж$ – суммарный объем жидкости и цемента;
$V_ц$ – объем цементного слоя (ЦС);
V_{BC} (ЦС1) – объем жидкости (ВС), удерживаемый (иммобилизованный) в цементном слое.

V_{BC} (ЦС1) приняли одинаковым для всех серий эксперимента и равным иммобилизованному объему ВС раствора в серии (1):

$$V_{BC}\ (ЦС1) = Vц_1 - V_ц = 22{,}0 - 9{,}6 = 12{,}4\ см^3. \quad (3)$$

Здесь $V_{ц1}$ = 22 см³ – объем ЦС в серии (1) (табл. 1);

$$V_ц = m_ц / S_ц = 30{,}0 / 3{,}1 = 9{,}6\ см^3 \quad (4)$$

где $m_ц$ = 30 г – количество взятого цемента;
$S_ц$ = 3,1 г/см³ – его плотность.

Зная ΔV^t_B, найдем отношение количества связанной воды к массе цемента:

$$K_{св} = \varepsilon_i\ \Delta V^t_B\ / m_ц. \quad (5)$$

Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Гидратация портландцемента М400 водно-спиртовыми (ВС) растворами

Серия (i)	Экспозиция, суток (t)	$V_ж$, мл	ρ_{20}, г/см³	C_{BC}, % об. спирта	Расход воды на гидратацию, $\Delta V^t_в$, мл	Объем цементного слоя, $V_ц$, мл	$K_{св}$ ($\varepsilon_i\ \Delta V^t_в$)
1	0	100	0,810	95,40	0,00	22,0	(0,0)
	10	100	0,810	95,40	0,00	22,0	(0,0)
	20	100	0,810	95,40	0,00	21,0	(0,0)
	Итого	100	0,810	95,40	0,00	21,0	0,0
2	0	77	0,920	55,10	0,00	22,0	(0,0)
	2	77	0,919	55,56	0,56	22,0	(0,56)
	4	77	0,919	55,56	0,56	22,0	(0,56)
	15	77	0,919	55,56	0,56	22,0	(0,56)
	30	77	0,919	55,56	0,56	22,0	(0,56)
	Итого	77	0,920	55,10	0,56	22,0	0,02
3	0	103	0,947	40,30	0,00	22,0	(0,56)
	3	103	0,946	40,80	1,12	22,5	(1,68)
	10	103	0,946	40,80	1,12	22,5	(1,68)
	20	103	0,946	40,80	1,12	22,5	(1,68)
	Итого	103	0,947	40,30	1,12	22,5	0,06
4	0	105	0,963	29,47	0,00	22,5	1,68
	1	105	0,963	29,47	0,00	23,0	1,68
	10	105	0,963	29,47	0,00	31,5	1,68
	18	105	0,962	30,30	2,25	35,5	3,93
	24	105	0,961	31,13	4,29	37,0	5,97
	32	105	0,961	31,13	4,29	37,0	5,97
	Итого	105	0,963	29,47	4,29	37,0	0,20

Как видно из табл. 1, процессы на поверхности (Т) протекают с заметной скоростью при C_{BC}= 55,1 %.

При C_{BC} = 40,3 % превалируют процессы гидратации через растворение (Р). Об этом свидетельствует увеличение объема цементного слоя.

Прекращение процесса гидратации (ΔV_B^t = const) принимаем за окончание топохимической реакции, приводящей к изоляции поверхности нерастворимыми в соответствующем ВС растворе новообразованиями. В пользу протекания процессов (Р) свидетельствуют и косвенные признаки: появляется запах сероводорода, усиливается интенсивность окраски цементного слоя, появляется желто-зеленая окраска ВС раствора, можно наблюдать гидратные новообразования (при вращении цилиндра над цементным слоем появляется легкая белая муть).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, реакция на поверхности цементных зерен протекает в эксперименте серии 2 (C_{BC}^0 = 55,10 %).

Но вода ΔV_{B2}^t в серии 2 израсходована на Т- и Р- реакции. Попробуем оценить вклады этих реакций.

1. Исходные допущения

Активность цементных минералов в процессе гидратации представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Динамика гидратации клинкерных минералов по Ю. М. Бутту и С. Д. Окорокову [2, С. 137]

Минералы	Степень гидратации, % от полной в течение				
	3 суток	7 суток	28 суток	3 мес.	6 мес.
C_3S	36	46	69	93	94
C_2S	7	11	11	29	30
C_3A	82	82	84	91	93
C_4AF	70	71	74	89	91

Исходя из табл. 2, припишем центрам гидратации (ЦГ) на поверхности цементных зерен структуры C_3A и C_3S. С учетом наличия гипса реакции гидратации этих ЦГ можно представить следующим образом [2, 3, 9]:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O \quad (6)$$

$$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O = 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (7)$$

Примем (условно), что ЦГ типа C_3A занимают 30 % поверхности зерен, а C_3S – 70 %.

Сформулированные выше допущения позволяют оценить **максимальный** расход воды на гидратацию этих ЦГ на поверхности цемента.

2. Площадь, занятую ЦГ, находили исходя из представлений о строении силикатов и алюминатов [4, С. 123–141] и значений ионных радиусов [8, 9]:

Ион	Si^{4+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	O^{2-}
R, Å	0,39	0,57	1,06	1,32

Получены значения: для C_3A s_A = 56,3 Å^2, для C_3S s_C = 43,0 Å^2.

3. Количество ЦГ C_3A (СА) и C_3S (СС) на 1 см^2 поверхности цемента находили как отношение поверхности, занятой этими центрами, к площади одного ЦГ:

$$C_A = 1{\cdot}0{,}3 / s_A = 0{,}3 / 56{,}3 \cdot (10{-}8)^2 = 0{,}0053 \cdot 10^{16}\ см^{-2} = 5{,}3 \cdot 1\,013\ см^{-2}; \quad (8)$$

$$C_C = 1 \cdot 0{,}7 / s_C = 0{,}7 / 43{,}0 \cdot (10{-}8)^2 = 0{,}0153 \cdot 10^{16}\ см^{-2} = 0{,}0163 \cdot 10^{16}\ см^{-2} = 1{,}6{\cdot}10^{14}\ см^{-2}. \quad (9)$$

Здесь 0,3 – доля поверхности, занятой ЦГ C_3A;

0,7 – то же для C_3S (пункт 1).

4. Количество связанной ЦГ воды (при их полной гидратации – максимально возможное согласно п. 1) составит:

для ЦГ С3А:

$$\Delta V_A = C_A{\cdot}s_ц{\cdot}m_ц{\cdot}n_в{\cdot}(18 / N_A) = 5{,}3 \cdot 10^{13} \cdot 4\,000 \cdot 30 \cdot 26 \cdot (18 / 6{,}022 \cdot 10^{23}) \approx 0{,}5 \cdot 10^{-2}\ мл \quad (10)$$

для ЦГ C_3S:

$$\Delta V_C = C_C \cdot s_ц \cdot m_ц \cdot n_в \cdot (18 / N_A) = 1{,}6 \cdot 10^{14} \cdot 4\,000 \cdot 30 \cdot 3 \cdot (18 / 6{,}022 \cdot 10^{23}) \approx 0{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \quad (11)$$

Здесь $s_ц$ = 4 000 см²/г – удельная поверхность цемента [2, 4];
$m_ц$ = 30 г – исходная масса цемента;
N_A – число Авогадро [5];
18 – молекулярная масса воды;
$n_в$ – расход воды на гидратацию – количество молекул на один ЦГ в реакции (6) и (7):
$n_в$ = 26 для C_3A и $n_в$ = 3 для C_3S.

Таким образом, в топохимической реакции (Т) на поверхности цемента, цементными минералами может быть связано максимум воды (~0,01 мл):

$$\Delta V_T = \Delta V_A + \Delta V_C = (0{,}5 + 0{,}2) \cdot 10^{-2} = 0{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ мл} \quad (12)$$

5. Количество воды, связанной в Р-реакциях, найдем по разности:

$$\Delta V_p = \Delta V^t_{B2} - \Delta V_T = 0{,}56 - 0{,}01 = 0{,}55 \text{ мл} \quad (13)$$

Т. е. $\Delta V_p >> \Delta V_T$, а следовательно, вклад топохимических реакций на начальных стадиях гидратации портландцемента незначителен.

6. Вклад топохимических реакций для серий 3 и 4 можно оценить, используя вышеприведенный подход. Но для этого необходимо определить величину поверхности цементного геля.

7. Для исследования собственно топохимических реакций (не осложненных Р-реакциями) необходимо экспериментировать с ВС растворами более высоких концентраций, чем в серии 2 : 55,1 % < C^0_{BC} < 95,4 %. При этом необходимо существенно повысить чувствительность метода определения ΔV^t_B (варьируя соотношение цемент: ВС или используя более чувствительный метод определения воды, например метод Фишера).

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ оценки концентрации центров гидратации (ЦГ) на поверхности зерен портландцемента с использованием водно-спиртовых растворов (ВС).

2. Для исследованного образца портландцемента М400 при концентрации ВС раствора $C^0_в$ = 55,1 % проявляются все ЦГ, которые могут быть отождествлены с минералами C_3A и C_3S, а их концентрация на поверхности цемента оценивается как $C_{пов.} = 2{,}1 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$.

3. В водно-спиртовых растворах с повышением концентрации этанола процесс гидратации замедляется. Но при заметной скорости процесса вклад топохимических реакций незначителен (и снижается с повышением скорости гидратации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.
2. Строительное материаловедение [Текст] / под ред. проф. П. В. Кривенко. – Киев : «Основа», 2007. – 704 с.
3. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М. : Мир. 1996. – 560 с.
4. Горчаков, Г. И. Строительные материалы [Текст] / Г. И. Горчаков. – М. : Высшая школа, 1980. – 412 с.
5. Краткий справочник химика [Текст] / Сост. В. И. Перельман. – М. : Госхимиздат, 1956. – 559 с.
6. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1977. – 376 с.
7. Буров, Ю. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества» [Текст] / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М. : Стройиздат, 1974. – 251 с.
8. Мануйлов, Л. А. Физическая химия и химия кремния [Текст] / Л. А. Мануйлов, Г. И. Клюковский. – М. : Высшая школа, 1962. – 311 с.
9. Штарк И. Долговечность бетона [Текст] : Перевод с немецкого / И. Штарк, Б. Вихт. – Киев : Оранта, 2004. – 157 с.

Получено 18.12.2013

О. Е. САМОЙЛОВА

ОЦІНКА ВКЛАДУ ТОПОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ГІДРАТАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Показана перспективність розділення вкладу в топохімічних реакціях і реакціях гідратації портландцементу водно-спиртовими розчинами (ВС). Визначено концентрації центрів гідратації (ЦГ) на поверхні портландцементу. При концентрації ВС розчину C^0_{BC} = 55,1 % виявляються всі ЦГ, які можуть бути ототожнені з мінералами С3А і С3S, а їх концентрація на поверхні цементу оцінюється як $C_{пов.}$ = 2,1·10^{14} см$^{-2}$. У водно-спиртових розчинах з підвищенням концентрації етанолу процес гідратації сповільнюється, але при помітній швидкості процесу вклад топохімічних реакцій незначний і знижується з підвищенням швидкості гідратації. Зокрема, при концентрації спирту C^0_{BC} = 55,1 %, кількість витраченої води на гідратацію складає всього біля 0,02 мл/г цементу; на топохімічні реакції доводиться не більше 12,5 % від цієї кількості.

портландцемент, центри гідратації, топохімічні реакції, динаміка гідратації

HELEN SAMOYLOVA

ASSESSING THE CONTRIBUTION OF TOPOCHEMICAL REACTIONS IN THE EARLY STAGES OF HYDRATION PORTLANDCEMENT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The prospects of separating the contribution of topochemical reactions and hydration of Portland cement water-alcohol solution (BC) has been shown. The concentration of hydration centers (CC) on the surface of Portland cement has been determined. When the concentration of the solution sun C^0_{BC} = 55,1 % exhibit all the TT, which can be identified with the minerals and C3A S3S and their concentration on the surface of the cement is estimated as $S_{pov.}$ = 2,1·10^{14} cm^{-2}. In the hydro alcoholic solutions with increasing ethanol concentrations slow the hydration process, but with a noticeable contribution to the process speed of topo chemical reactions negligible and decreases with increasing hydration rate. In particular, when the alcohol concentration C^0_{BC} = 55,1 %, quantity of water used for hydration is only about 0,02 ml / g of cement by topo chemical reaction is not more than 12,5% of this amount.

portlandcement, centers of hydratation, topokhimicheskie reactions, dynamics of hydratation

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

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

Samoylova Helen – PhD (Eng.), Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, section of the applied chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, a senior research worker is DP «Ukrainian state scientifically – research institute of plastic the masses». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composition materials.

УДК 669.:382

А. Я. БАБАНИН
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННОЙ ТРУБНОЙ СТАЛИ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАЛЬЦИЯ НА АГРЕГАТЕ КОВШ-ПЕЧЬ

Проведены исследования по влиянию кальция на трансформацию неметаллических включений в конструкционной трубной стали категории прочности Х70. Установлено, что внепечная обработка стали порошковой проволокой с силикокальцием на агрегате ковш-печь приводит к глобуляризации хрупких силикатов, переводя их в силикаты глобулярные недеформированные. Максимальный балл тонкой серии силикатов глобулярных значительно меньше, чем силикатов хрупких, и составляет, соответственно 0,5 и 1,2 балла. При приросте содержания кальция по вводу с 0,0005 до 0,0060 % средний балл тонкой серии хрупких силикатов снижается на 0,16 балла (с 1,08 до 0,90 ед, на 15 %), а недеформированных (глобулярных) находится на одном уровне порядка 0,9 балла.

неметаллические включения, силикаты хрупкие, силикаты крупные (глобулярные) недеформированные, порошковая проволока, силикокальций, агрегат ковш-печь

К факторам, существенно влияющим на изменение напряженно-деформированного состояния магистральных газопроводов, следует отнести грунтовый массив и температурное воздействие, взаимное влияние которых вызывает температурное напряжение в стенах трубопровода в результате его защемления на границе мерзлый-талый грунт и под действием сил, действующих на конструкцию в результате морозного пучения грунта [1]. Это приводит не только к интенсификации процесса образования микротрещин и коррозии металла, но и к разрушению свайных опор, что увеличивает длину пролетов и в результате их провисания и ветрового резонанса, способствует ускорению процессов разрушения металла. Для устранения данных дефектов компанией «Укртрансгаз» в 2012 г. выполнен капитальный ремонт (замена трубы) 153,9 км линейной части магистральных газопроводов, а также для исправления дефектов, выявленных в результате внутренней трубной дефектоскопии, установлено 189 муфт [2].

Кроме того, тенденция к увеличению производительности газотранспортных систем приводит к постоянному росту номинального рабочего давления в магистрали (с 5,4–7,4 до 9,8–14,0 МПа) [3]. Поэтому возникает актуальная задача, заключающаяся в обеспечении газотранспортной промышленности трубами большого диаметра более высокого качества [4]. Решение данной задачи, в значительной степени определяется чистотой металла по неметаллическим включениям (НВ) [5, 6].

По существующей технологии сталь категории прочности Х70 в обязательном порядке проходит внепечную обработку кальцием на агрегате ковш-печь, где кальций оказывает окончательное активное воздействие на неметаллические включения [7, 8]. Результаты анализа НВ, выполненного по стандарту ASTME 45-97, свидетельствуют о том, что в стали в основном присутствуют включения в виде хрупких (категория В) и крупных (глобулярных) недеформированных (категория Д) силикатов, которые классифицируются на тонкую и толстую серии с диаметром частиц, соответственно 2–9 и 9–15 мкм.

Установлено, что количество НВ толстой и тонкой серии взаимосвязаны (рис. 1 а и б).

Средний балл НВ тонкой серии начинает значительно повышаться при достижении среднего балла толстой серии порядка 0,8–0,9 ед., и его увеличение как для хрупких, так и для глобулярных силикатов составляет 0,5 балла прироста на каждые 0,5 балла повышения НВ толстой серии. Однако

© А. Я. Бабанин, 2014

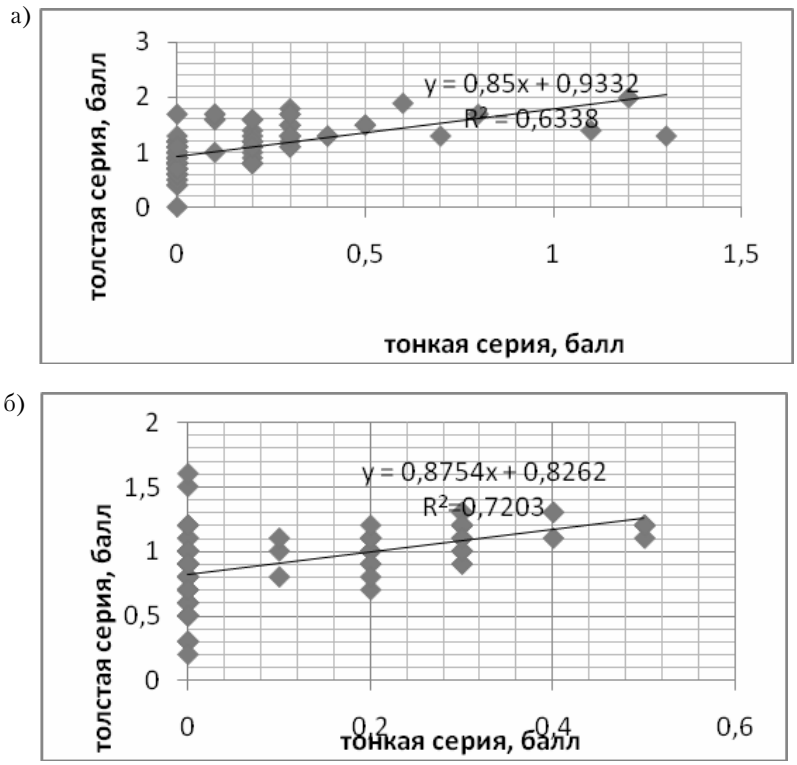


Рисунок 1 – Зависимость среднего балла толстой серии от среднего балла тонкой серии неметаллических включений в виде: а) хрупких силикатов, б) недеформированных силикатов.

максимальный балл тонкой серии силикатов глобулярных значительно меньше, чем силикатов хрупких, которые составляют, соответственно 0,5 и 1, 2 балла.

На рис. 2 представлены зависимости влияния кальция на трансформацию неметаллических включений тонкой серии в стали в процессе ее обработки на АКП.

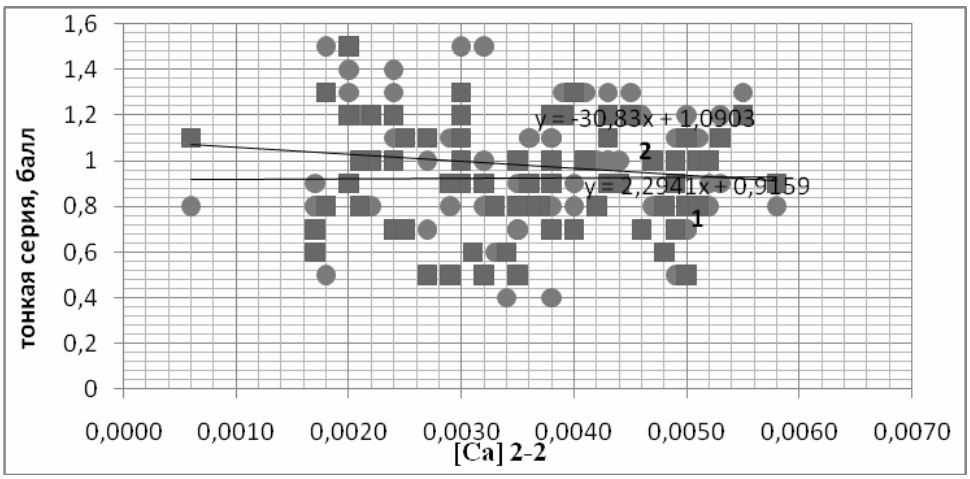


Рисунок 2 – Влияние кальция в металле по вводу на АКП на трансформацию НВ тонкой серии хрупких и недеформированных силикатов. Обозначения: 1 – ■ силикаты недеформированные, глобулярные; 2 – ● силикаты хрупкие.

Данная зависимость свидетельствует, что при обработке стали кальцием при увеличении его содержания по вводу с 0,0005 до 0,0060 % средний балл тонкой серии хрупких силикатов снижается на 0,16 ед. (с 1,08 до 0,90 ед., что составляет порядка 15 %), а недеформированных (глобулярных) находятся на одном уровне порядка 0,9 балла.

ВЫВОДЫ

Установлено, что количество НВ толстой и тонкой серии взаимосвязаны Средний балл НВ тонкой серии начинает значительно повышаться при достижении среднего балла толстой серии порядка 0,8–0,9 ед., и его увеличение как для хрупких, так и для глобулярных силикатов, составляет 0,5 балла прироста на каждые 0,5 балла повышения НВ толстой серии. Однако, максимальные баллы тонкой серии силикатов глобулярных значительно меньше, чем силикатов хрупких, и составляют соответственно 0,5 и 1,2 балла. При обработке стали кальцием при увеличении его содержания по вводу с 0,0005 до 0,0060 % средний балл тонкой серии хрупких силикатов снижается на 0,16 ед. (с 1,08 до 0,90 ед., что составляет порядка 15 %), а недеформированных (глобулярных) находятся на одном уровне порядка 0,9 балла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапин, В. В. Современные технологии расчета магистральных трубопроводов [Текст] / В. В. Лапин, А. В. Яваров // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – № 3. – С. 43–47.
2. Вінокур, С. О. Поставлену мету досягнуто – компанія працює прозоріше та ефективніше [Текст] / С. О. Вінокур // Трубопровідний транспорт. – 2013. – № 2. – С. 12–13.
3. Исследование эксплуатационных характеристик газопроводных труб на рабочее давление до 11,8 МПа [Текст] / В. И. Столяров, И. Ю. Пышминцев, И. О. Струин и др. // Сталь. – 2010. – № 1. – С. 73–76.
4. Повышение качества конструкционных сталей категории прочности Х70 путем оптимизации технологических процессов ковшовой обработки высокоактивными элементами [Текст] / А. Я. Бабанин, Д. А. Дюдкин, В. В. Кислица и др. // Сб. научн. тр. / под ред. проф., д. т. н. Дюдкин Д. А., проф., д. т. н.. Смирнов А. Н. – Донецк : ДонНТУ, 2011. – С. 131–136. – ISBN 978-966-8388-57-1.
5. Минин, А. С. Трубы прочности Х80 [Текст] / А. С. Минин, С. Г. Чернышов // Нефтегазопромышленость. – 2011. – № 6. – С. 47–50.
6. Современное направление развития ковшовой металлургии и проблемы неметаллических включений в стали [Текст] / Е. Х. Шахпазов, А. И. Зайцев, А. А. Немтинов и др. // Металлы. – 2007. – № 1. – С. 3–13.
7. Контроль неметаллических включений – ключевая проблема современной металлургии и материаловедение стали и сплавов железа [Текст] / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, А. А. Немтинов и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедение. – 2007. – № 1. – С. 11–23.
8. Хулка, К. Перспективные трубные стали для газопроводов [Текст] / К. Хулко, С. Александров // Металлург. – 2006. – № 3. – С. 52–55.

Получено 19.12.2013

А. Я. БАБАНІН

ТРАНСФОРМАЦІЯ НЕМЕТАЛІЧНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У КОНСТРУКЦІЙНІЙ ТРУБНІЙ СТАЛІ ПІД ВПЛИВОМ КАЛЬЦІЮ НА АГРЕГАТІ КІВШ-ПІЧ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Проведено дослідження щодо впливу кальцію на трансформацію неметалічних включень у конструкційній трубній сталі категорії міцності Х70. Встановлено, що позапічна обробка сталі порошковим дротом з силікокальцієм на агрегаті ківш-піч призводить до глобуляризації крихких силікатів, переводячи їх у силікати глобулярні недеформовані. Максимальний бал тонкої серії силікатів глобулярних значно менше, ніж силікатів крихких, і становить, відповідно 0,5 і 1,2 бала. При прирості вмісту кальцію по введенню з 0,0005 до 0,0060 % середній бал тонкої серії крихких силікатів знижується на 0,16 бала (з 1,08 до 0,90 од, на 15 %), а недеформованих (глобулярних) знаходиться на одному рівні порядку 0,9 бала.

неметалеві включення, силікати крихкі, силікати великі (глобулярні) недеформовані, порошковий дріт , силікокальцій, агрегат ківш-піч

ANATOLY BABANIN

TRANSFORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL STRUCTURAL PIPE UNDER THE INFLUENCE OF CALCIUM ON THE LADLE FURNACE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Researches on the effect of calcium on the transformation of non-metallic inclusions in steel structural tube categories X70 have been carried out . It has been found out that secondary steel treatment cored with

silicocalcium on ladle furnace leads to brittle globularization silicates , translating them into globular silicates undeformed. Maximum score globular fine series silicate is significantly less brittle than silicates and are respectively 0,5 and 1,2 points. With growth of calcium entry from 0,0005 to 0,0060 % average score a fine series of brittle silicates decreased by 0,16 points (c1, 08 to 0,90 units, 15 %), and non-deformed (globular) are on one level of order 0,9 points.
nonmetallic inclusions, silicates are fragile, large silicates (globular) undeformed, cored wire, calcium silicon, ladle furnace

Бабанін Анатолій Якович – кандидат технічних наук, доцент кафедри підйомно-транспортних, дорожних, будівельних машин та обладнання Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: конструкційні трубні сталі для виробництва труб великого діаметру магістральних газо-нафтопроводів.

Бабанин Анатолий Яковлевич – кандидат технических наук, доцент кафедры подъемно-транспортных, дорожных, строительных машин и оборудования Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: конструкционные трубные стали для производства труб большого диаметра магистральных газонефте-проводов.

Babanin Anatoly – PhD (Eng.), Associate Professor, Lifting Transport, Building, Road Machines and Equipment Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: structural steel pipe for large diameter pipes of main gas oil pipelines.

УДК 69.059.4.003

В. Н. ЛЕВЧЕНКО, Д. В. ЛЕВЧЕНКО, В. Ф. КИРИЧЕНКО, А. Ю. ИВАНОВ, Е. А. КОВАЛЕВА
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

НАЧАЛЬНАЯ БЕЗОТКАЗНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

Оценка надежности строительных конструкций – сложная комплексная задача, которая должна решаться с учетом затрат, направленных на обеспечение требуемых показателей качества в процессе проектирования, возведения и эксплуатации зданий и сооружений. Явление, после которого наступает одно из недопустимых предельных состояний в строительных конструкциях, называется отказом. Антиподом надежности является ненадежность, которая оценивается вероятностью возникновения отказов в течение заданного промежутка времени эксплуатации конструкции или отдельных ее частей. Нарушение начальной безотказности сопровождается внезапными отказами или авариями. В статье приводятся пути получения равнонадежных конструкций при их проектировании. Приведены необходимые теоретические предпосылки и практические рекомендации, на основании которых могут быть сделаны важные шаги на пути коренного улучшения качества строительства.

надежность, эффективность, безотказность, вероятностная оценка, сопряжения элементов, долговечность

При проектировании строительных конструкций следует стремиться к обеспечению их равнонадежности, т. е. к созданию условий, при которых надежность отдельных элементов и узлов их сопряжений оценивалась бы приблизительно равными количественными характеристиками.

Конструкции, которые отказывают при разрушении одного из составляющих их элементов, могут быть отнесены к категории простых систем. Конструкции, отказывающие в случае выхода из строя двух или более элементов, относятся к сложным системам. И в том и в другом случае вероятность отказа, или начальная безотказность конструкции, может быть оценена вероятностными методами.

Начальная безотказность простой системы. Если отказ одного из элементов влечет за собой отказ всей конструкции, то при одинаковых вероятностях отказа отдельных элементов имеем:

$$Q = 1 - (1 - q)^n, \tag{1.1}$$

где Q – вероятность отказа системы (конструкции);
q – вероятность отказа одного элемента;
n – число элементов.

То же при различных вероятностях отказа элементов:

$$Q = 1 - (1 - q_1)(1 - q_2)\ldots(1 - q_n) = 1 - \prod_{k=1}^{n}(1 - q_k), \tag{1.2}$$

где q_1, q_2, ... q_n – вероятности отказа отдельных элементов системы;
q_k – вероятность отказа k-го элемента;
П – знак произведений.

Для упрощения расчетных формул вместо понятий «отказ элемента» и «отказ системы» будем пользоваться понятиями «начальная безотказность элемента» и «начальная безотказность системы».

Тогда вероятность начальной безотказности системы ($P = 1-Q$), состоящей из n элементов, при одинаковых начальных безотказностях этих элементов ($p = 1-q$) будет

$$P = p_в^н, \tag{1.3}$$

© В. Н. Левченко, Д. В. Левченко, В. Ф. Кириченко, А. Ю. Иванов, Е. А. Ковалева, 2014

Соответственно вероятность начальной безотказности системы при разных начальных безотказностях элементов будет

$$P = p_1 p_2 \ldots p_n = \prod_{k=1}^{n} p_k. \tag{1.4}$$

Формулы (1.1) и (1.3) могут быть заменены зависимостью

$$P = (1-q)^n, \tag{1.5}$$

где $q = 1-p$ вероятность отказа.

При малых вероятностях отказа (т. е. при начальных безотказностях, близких к единице), используя биномиальную формулу (при не слишком большом n), выражение (1.5) можно представить в виде:

$$P = (1-q)^n \approx 1 - nq + \frac{(nq)^2}{1 \cdot 2}. \tag{1.6}$$

Здесь взяты три первые члена бинома Ньютона, причем третий упрощен. Это справедливо в предположении, что величины $\frac{(nq)^2}{1 \cdot 2}$ (поправка в третьем члене) и $\frac{(nq)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}$ (порядок величины четвертого члена) будут меньше требуемой точности и не окажут существенного влияния на результат вычисления.

В случаях, когда значение $(nq)^2$ тоже удовлетворяет этому условию, выражение (1.6) принимает вид:

$$P \approx 1 - nq. \tag{1.7}$$

Аналогично вместо формулы (1.4) имеем:

$$P = (1-q_1)(1-q_2)\ldots(1-q_n), \tag{1.8}$$

где $q_1, q_2, \ldots q_n$ – вероятности соответствующих отказов.

Если эти вероятности малы, а n не очень велико (т. е. $q_n << 1$)

$$P = 1 - q_1 - q_2 - \ldots - q_n = 1 - \sum_{k=1}^{n} q_k^2, \tag{1.9}$$

если же они малы, но не слишком малы, то

$$P \approx 1 - q_1 - q_2 - .. - q_n + q_1 q_2 + \ldots + q_{n-1} q_n = 1 - \sum_{k=1}^{n} q_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} q_i q_k, \tag{1.10}$$

где $\sum_{k=1}^{n}$ – сумма попарных произведений соответствующих q_1.

Для удобства пользования формула (1.10) может быть приведена к виду:

$$P \approx \sum_{k=1}^{n} q_k + \frac{1}{2}\left[\sum_{k=1}^{n} q_k - \sum_{k=1}^{n} q_k{}^2\right]. \tag{1.11}$$

Эта формула справедлива до тех пор, пока суммой тройных произведений можно пренебрегать.

Зная характеристики начальной безотказности элементов j_i узлов какой-либо сборной конструкции, оценим ее надежность, пользуясь формулой, основанной на теореме умножения вероятностей

$$H_к = H_э^{n_э} \cdot H_у^{n_у}, \tag{1.12}$$

где $H_К$ – надежность конструкции;
$H_Э$ и $H_У$ – соответственно надежность элементов и узлов;
$n_Э$ и $n_У$ – соответственно количество элементов и узлов.

По результатам анализу надежности конструкции должны быть прокорректированы (если это требуется) первоначально принятые проектные решения.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют методику расчетов начальной безотказности и долговечности строительных конструкций. При этом считается, что отдельные элементы или системы элементов, отказ в работе, который влечет за собой аварию конструкции в целом, определены на основании расчетов прочности и устойчивости всей конструкции. Оценка аварийного состояния или безотказности сложных систем является самостоятельной задачей теории расчетов и относится к стадии анализа конструкций на надежность.

В настоящее время отсутствует стройная теория, которая могла бы служить основанием для определения последовательности отказов элементов сложной системы и наступления ее предельного состояния. Тем не менее, при прочих равных условиях, проектирование с учетом надежности создает дополнительные условия, позволяющие повысить качество и снизить стоимость возведения строительных конструкций.

При выполнении проверочного расчета конструктивная схема разбивается на расчетные участки. Под расчетными участками с последовательным сопряжением элементов понимается система взаимосвязанных конструктивных элементов, в которой отказ одного или нескольких звеньев означает потерю эксплуатационных свойств всей системы. Примером может служить многоярусная сборная колонна каркаса или несущая стена многоэтажного крупнопанельного здания.

Расчетные участки с параллельными сопряжениями элементов отличаются тем, что отказ одного из звеньев не оказывает существенного влияния на работу остальных. Так, например, авария одного из настилов междуэтажного перекрытия не означает аварии перекрытия в целом и не исключает возможности его частичной эксплуатации. В этом случае оценка надежности конструкции основана на теореме сложения вероятностей.

Начальная безотказность сложной системы. На практике нередко встречаются конструкции, отказ в работе которых наступает после выхода из строя не одного, а нескольких элементов. Примером служит вантовое покрытие типа «велосипедное колесо». Здесь отказ одного из рабочих вантов может и не вызвать аварии. Если откажут несколько соседних вантов, то нагрузка на элементы, окаймляющие поврежденный участок, может превысить разрушающую, и тогда авария покрытия неизбежна. В случае отказа нескольких вантов, расположенных в разных участках покрытия, это не обязательно приведет к аварии. Тем не менее одновременный или последовательный выход из строя одного или нескольких рабочих вантов соответственно увеличивает вероятность отказа всей конструкции покрытия.

Существует взаимосвязь между отказом сложной системы (конструкции), спроектированной с некоторым запасом прочности, и отказами составляющих ее элементов и узлов. Конструкция, спроектированная с учетом взаимодействия составляющих ее элементов, которые могут до некоторой степени дублировать друг друга, обладает известной устойчивостью по отношению к отказам отдельных элементов или узлов. Такая конструкция отличается более высоким уровнем надежности, чем состоящая из n элементов, которые не могут дублировать друг друга, так как здесь имеется как бы дополнительный резерв прочности – увеличенный коэффициент запаса.

Если отказ всей системы обусловливается одновременным отказом двух элементов, имеем:

$$P = (1-q^2)^N, \tag{1.13}$$

где q – вероятность отказа одного элемента;
$N = \frac{n\cdot(n-1)}{1\cdot 2}$ – число всех возможных пар элементов, при отказе которых наступает авария (n – число элементов).

Действительно, вероятность отказа двух данных элементов равна произведению вероятностей их отказов, т. е. q^2. Число возможных комбинаций из двух элементов равно числу сочетаний из n по два, т. е. C^2_n. Тогда начальная безотказность конструкции вычисляется по формуле (1.15), где q заменяем на q^2, а n – на N.

При практических расчетах строительных конструкций мы обычно сталкиваемся с малыми величинами отказов q и сравнительно небольшим количеством элементов n.

В этом случае приближенное значение вероятности отказа системы из формулы (1.13) имеет вид:

$$P = 1 - Nq^2 + \frac{N(N-1)}{1\cdot 2}\cdot q^4 \approx 1 - \frac{1}{2}\cdot n^2q^2 + \frac{1}{8}\cdot n^4q^4, \tag{1.14}$$

или

$$P = 1 - Nq^2 = 1 - \frac{n(n-1)}{1\cdot 2}\cdot q^2 \approx 1 - \frac{1}{2}\cdot n^2q^2. \tag{1.15}$$

Если считать, что отказ двух элементов не обязательно приводит к отказу всей конструкции, а только к отказу с некоторой (возросшей) вероятностью, то

$$P = (1-Qq^2)^N, \tag{1.16}$$

где Q – условная вероятность отказа конструкции при отказе двух элементов.

Приближенно

$$P \approx 1 - NQq^2 \approx 1 - \frac{1}{2}Qn^2q^2. \quad (1.17)$$

Если учесть, что вероятности отказов q_k различны для разных элементов, то вместо выражения (1.16) получим

$$P = \prod_{k=1}^{n} p_k \left(1 - q_i q_k\right), \quad (1.17а)$$

где штрих у знака произведения показывает, что нужно брать только те произведения, где $i \neq k$ и $i > k$.

Для удобства расчета упростим формулу (1.17). Считая, что q_k достаточно малы, получим:

$$P \approx 1 - \frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} q_i q_k, \quad (1.18)$$

где $\sum_{i,k=1}^{n} q_i q_k$ – сумма всех попарных произведений, соответствующих q.

Здесь, как и в формуле (1.10), штрих у знака суммы означает, что в сумму не входят выражения q_i^2, т. е. те произведения, где множители имеют одинаковый индекс.

Если учесть, что вероятность отказа конструкции зависит от того, какие именно элементы отказали, вместо выражения (1.17) получим:

$$P = \prod_{i,k=1}^{n} p_k \left(1 - Q_{i,k} q_i q_k\right), \quad (1.19)$$

где $i \neq k$ и $i > k$, или

$$P \approx 1 - \sum_{i,k=1}^{n} Q_{i,k} q_i q_k. \quad (1.20)$$

При решении практических задач целесообразно разбить элементы на группы, для которых вероятности Q можно считать одинаковыми.

ВЫВОД

Предложена методика расчета начальной безотказности отдельных строительных конструкций и систем, а значит и повышения надежности и долговечности строительных конструкций. Данная методика основана на учете изменения прочности элементов и узлов строительных конструкций в результате постепенного их износа за время эксплуатации зданий и сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанов, В. И. Экономика повышения долговечности и корррозионной стойкости строительных конструкций [Текст] / В. И. Агаджанов. – М. : Стройиздат, 1988. – 173 с.
2. Михайлов, К. В. Бетон и железобетон в строительстве [Текст] / К. В. Михайлов, Ю. С. Волков. – М. : Стройиздат, 1987. – 104 с.
3. Колотилкин, Б. М. Проблемы долговечности и надежности зданий [Текст] / Б. М. Колотилкин. – М. : Знание, 1969. – 46 с.
4. Парабуек, Г. Вопросы качества, надежности и долговечности в строительстве [Текст] / Г. Парабуек // Экономика строительства. – 1962. – № 7. – С. 11–17.
5. Кочерженко, В. В. Технологія конструкции зданий и сооружений : учебное пособие [Текст] / В. В. Кочерженко, В. М. Лебедев. – М. : Из-во ассоциации строительных вузов, 2007. – 224 с. (Строительство). – ISBN 5-222-07353-х.
6. Рогожский, В. А. Экспериментальная надежности зданий [Текст] / В. А. Рогожский. – Л. : Стройиздат, 1983. – 95 с.
7. ДСТУ Б 2.6.-145:2010 Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні умови [Текст] ; чинний від 26.10.2010-10-26. – К. : Мінрегіонбуд України, 2010. – 51 с.

Получено 20.12.2013

В. М. ЛЕВЧЕНКО, Д. В. ЛЕВЧЕНКО, В. Ф. КИРИЧЕНКО, О. Ю. ІВАНОВ, О. А. КОВАЛЬОВА

ПОЧАТКОВА БЕЗВІДМОВНІСТЬ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ БУДІВЕЛЬ І СПОРУД

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Оцінка надійності будівельних конструкцій – складне комплексне завдання, яке має вирішуватися з урахуванням витрат, спрямованих на забезпечення потрібних показників якості в процесі проектування, зведення й експлуатації будівель і споруд. Явище, після якого наступає один із неприпустимих граничних станів у будівельних конструкціях, називається відмовою. Антиподом надійності є ненадійність, що оцінюється ймовірністю виникнення відмов протягом заданого проміжку часу експлуатації конструкції або окремих її частин. Порушення початкової безвідмовності супроводжується раптовими відмовами чи аваріями. У статті наводяться шляхи одержання рівнонадійних конструкцій при їх проектуванні. Наведено необхідні теоретичні передумови та практичні рекомендації, на підставі яких можуть бути зроблені важливі кроки на шляху до корінного покращення якості будівництва.
надійність, ефективність, безвідмовність, ймовірна оцінка, сполучання елементів, довговічність

VICTOR LEVCHENKO, DMITRY LEVCHENKO, VLADIMIR KIRICHENKO, ALEKSANDR IVANOV, EKATERINA KOVALEVA

ORIGINAL FAILURE-FREE PERFORMANCE OF BUILDING STRUCTURES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

To analyze the reliability of building structures is a difficult complex task. It should be solved taking into account expenses to provide the required quality while designing, constructing and operating buildings and structures. The condition which causes one of the critical limiting states of the structure is called failure. The antipode of reliability is unreliability which is estimated by random failures within given period of structure or its parts operation. The failure-free performance operation disturbance is followed by the random failures and breakdowns. The article gives the ways of obtaining equal reliability in designing the structure. The have been given the recommendations for improving the construction quality.
reliability, efficiency, failure-free performance, estimation of probability, durability

Левченко Віктор Миколайович – кандидат технічних наук, професор, проректор з науково-педагогічної і виховної роботи Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: 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 інтереси: 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, організації та охорони праці в будівництві Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Іванов Олександр Юрійович - магістр Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: проектування економічних будівельних конструкцій і розробка оптимальних конструктивних і об'ємно-планувальних рішень промислових будівель та інженерних споруд.

Ковальова Катерина Олександрівна – студентка Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: 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 строительный институт, кафедра металлических

конструкций. Научные 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.

Иванов Александр Юрьевич – магистр 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.

Ковалева Екатерина Александровна – 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.

Levchenko Victor – PhD (Eng.), Professor, Vice-rector in education and pedagogic activities, 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.

Levchenko Dmitry – PhD (Eng.), Associated Professor, Metal Structures Department, 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.

Kirichenko Vladimir – sensor lecturer, Technology and Management in Construction Department, 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.

Ivanov Aleksandr – the magistrate, 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.

Kovaleva Ekaterina – student, 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 666.97.031.1

А. А. ПЛУГІН [a], О. А. КАЛІНІН [a], Н. Д. СІЗОВА [b], І. А. МІХЄЄВ [b]
[a] Українська державна академія залізничного транспорту, [b] Харківський національний університет будівництва та архітектури

ІНФОРМАЦІЙНА СИСТЕМА УПРАВЛІННЯ СКЛАДОМ І ВЛАСТИВОСТЯМИ БЕТОНУ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙ І СПОРУД ЗАЛІЗНИЦЬ

Розглядається можливість і доцільність використання інформаційних технологій при розв'язанні задач проектування та управління складом бетону для конструкцій і споруд залізниць. Наведено функціональні можливості інформаційної системи та приклад розрахунку складу бетону за її допомогою.

склад бетону, інформаційна система, експертні системи

ФОРМУЛЮВАННЯ ПРОБЛЕМИ

Характерна для останніх років тенденція до модернізації транспортної системи України, зокрема мережі залізниць, обумовлює збільшення обсягів застосування сучасних високоякісних будівельних матеріалів, найбільш масовими з яких є бетони. Перед бетонами конструкцій та споруд залізниць висуваються нові більш високі вимоги, пов'язані із збільшенням швидкості руху поїздів, електрифікацією ділянок, впровадженням нових конструкцій верхньої будови колії, нових технологій зведення конструкцій і споруд, необхідністю економії енергоресурсів при виготовленні конструкцій. Бетони повинні забезпечувати надійність, довговічність і безпеку експлуатації конструкцій і споруд, а отже, мати потрібні («задані») властивості міцність, морозостійкість, водопроникність, тріщиностійкість тощо.

Приготування бетону, властивості якого відповідатимуть висунутим вимогам, – складний багатостадійний процес, кожен з етапів якого формує кінцеву якість. Першим етапом є проектування складу бетону – важлива технологічна задача, що обумовлює успішність всіх наступних етапів. Для розв'язання цієї задачі сьогодні успішно застосовують інформаційні системи. Проте таких систем, що враховували б специфічні вимоги до бетонів конструкцій і споруд залізниць, авторами не виявлено і створення такої системи є актуальною науковою проблемою.

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Проблемі проектування складу бетону приділяється багато уваги у наукових, виробничих і навчальних виданнях [1–9], на конференціях і семінарах. З одного боку, це підтверджує актуальність розглянутої проблеми, а з іншого – наявність низки невирішених питань щодо методології проектування складу бетону. Також підкреслюється важливість використання хімічних і мінеральних добавок, що дозволяють значно підвищити ефективність складів, досягти суттєвих змін певних властивостей тощо.

Властивості бетонної суміші і бетону, особливо зручноукладальність, морозостійкість, тріщиностійкість, безнапірна водопроникність, залежать від структурних характеристик кожного рівня структури – коефіцієнтів розсунення крупного заповнювача розчином, дрібного заповнювача цементним тістом (каменем), водоцементного відношення, співвідношення між кристалічними (позитивно зарядженими) і гелевими (негативно зарядженими) продуктами гідратації. Розроблений в УкрДАЗТ спосіб визначення оптимального складу водонепроникного тріщиностійкого бетону [10] ґрунтується на забезпеченні оптимальних величин коефіцієнтів розсунення крупного та дрібного заповнювачів і водоцементного відношення.

© А. А. Плугін, О. А. Калінін, Н. Д. Сізова, І. А. Міхєєв, 2014

Велика кількість вхідних параметрів при проектуванні складу бетону (характеристики складових матеріалів, характеристики бетонної суміші і бетону у проектному віці), складність методології розрахунків та важливість оперативного отримання результату обумовлюють необхідність застосування сучасних інформаційних технологій для розв'язання задачі проектування складу бетону. Доцільність та актуальність запропонованого підходу підтверджується існуванням програмного забезпечення із вирішення подібних питань, як вітчизняного [11], так і зарубіжного [12], його активний розвиток та удосконалення, а також позитивний досвід авторів у розробці подібних проектів.

МЕТА РОБОТИ

Розробка і апробація інформаційної системи для розв'язання задач проектування і управління складом бетону для конструкцій і споруд залізниць на основі алгоритму авторської методики.

ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

Переважна більшість вимог до бетону та методів проектування його складу обумовлена умовами експлуатації конструкції. При проектуванні бетонних і залізобетонних конструкцій залізниць необхідно дотримуватися вимог, що пов'язані із специфікою їх роботи: в умовах підвищеної вологості, дії струмів витоку та вібрації, агресивних середовищ, зі змінними температурними характеристиками тощо. У такому випадку основними вимогами до бетону є його міцність на стиск, морозостійкість, водонепроникність, тріщиностійкість, питомий електричний опір, електрокорозійна стійкість.

Управління властивостями бетону може бути реалізовано за рахунок сполучення оптимального складу бетону з уведенням оптимальної кількості добавок суперпластифікаторів, прискорювачів тверднення, які раніше для бетонів конструкцій та споруд залізниць не застосовувались. Оптимальна кількість цих добавок дозволяє забезпечувати у визначені терміни тверднення оптимальне співвідношення між кристалогідратними і гелевими продуктами гідратації, мінімальну капілярну пористість, тобто покращити показники міцності, водонепроникності, деформативності, тріщиностійкості, електричного опору, електрокорозійної стійкості.

Методика визначення складу бетону доповнена можливістю врахування дії добавок суперпластифікатора і прискорювача тверднення та покладена в основу алгоритму комп'ютерної програми. При розробці інформаційної системи управління складом і властивостями бетону до програмного забезпечення були висунуті наступні вимоги:

– можливість роботи під операційною системою Windows (XP або більш пізніших версій);

– самодостатність, тобто не вимагати встановлення на комп'ютері користувача додаткового програмного забезпечення;

– наявність розвинутого графічного інтерфейсу користувача (клієнтська частина);

– можливість формування звітної документації у форматі текстових редакторів з можливістю подальшого редагування;

– можливість оперативного зворотного зв'язку з розробником системи (режим електронної пошти);

– забезпечення прийнятної компактності програмного забезпечення;

– забезпечення мультимовності інтерфейсу користувача.

Наявні сервіси та функціональні можливості розробленої комп'ютерної програми «ПСБ-УкрГАЖТ» повністю відповідають поставленим вимогам (рис. 1).

Комп'ютерна програма є реалізацією інтелектуальної системи підтримки прийняття рішень (експертної системи), що дозволяє в інтерактивній і зручній формі розв'язувати задачі проектування складу бетону із заданими властивостями, враховуючи характеристики компонентів бетонної суміші. У алгоритмі програми для бетонної суміші враховані такі властивості як зручноукладність (користувачем задається осадка конусу або жорсткість), для бетону – міцність у проектному віці, морозостійкість та водонепроникність, а також враховуються типи конструкції, в якій буде використано бетон, та умови її експлуатації.

Результати розрахунків подаються у вигляді звіту, який може бути збережений у декількох форматах (*.pdf, *.doc, *.xls) або роздрукований на принтері (рис. 2).

ВИСНОВКИ

Для розв'язання задачі проектування складу бетону із заданими властивостями для конструкцій і споруд залізниць запропоновано використання інформаційних технологій у вигляді комп'ютерної програми, в алгоритм роботи якої покладено розроблений спосіб визначення складу бетону. Програм-

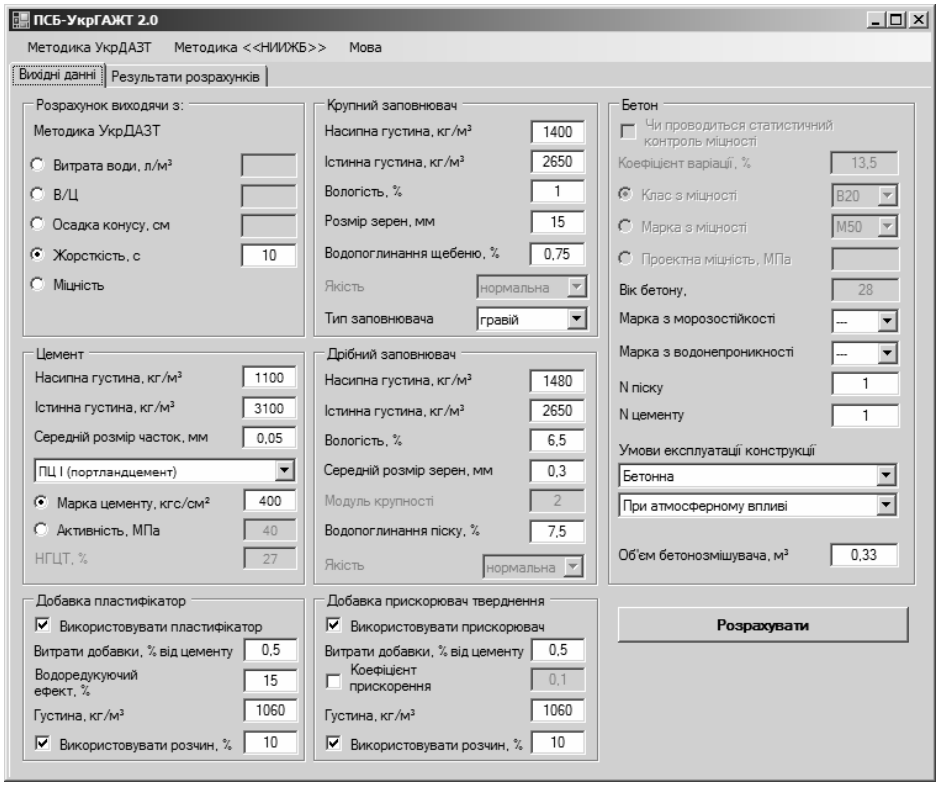
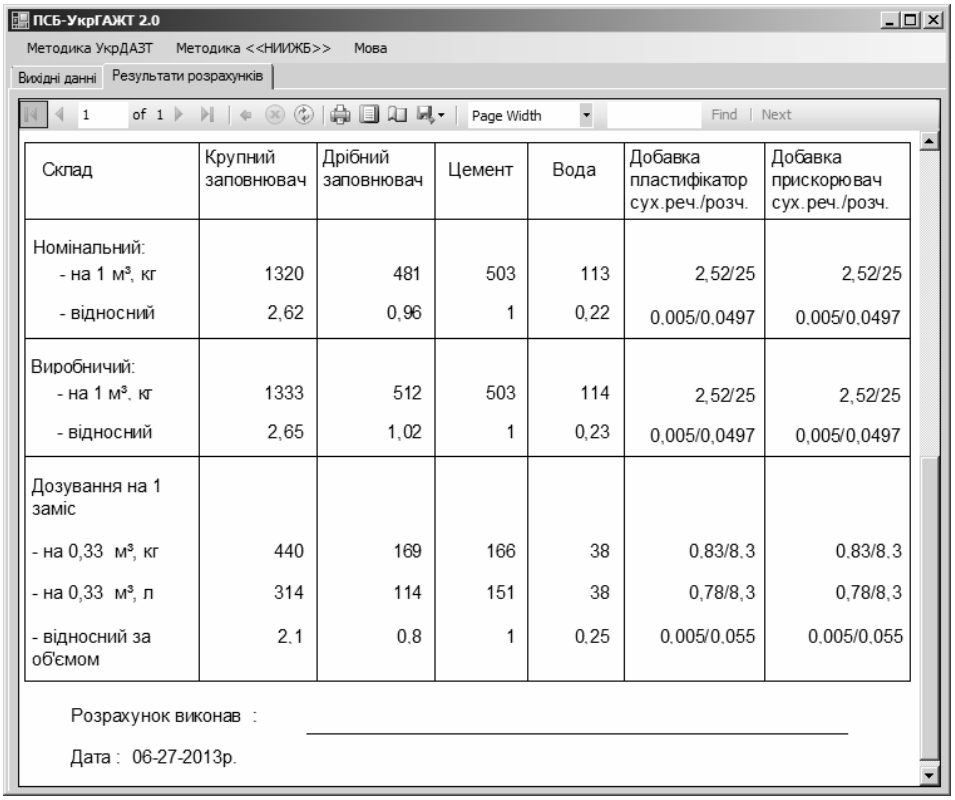


Рисунок 1 – Інтерфейс програмного забезпечення інформаційної системи «ПСБ УкрДАЗТ».



Склад	Крупний заповнювач	Дрібний заповнювач	Цемент	Вода	Добавка пластифікатор сух.реч./розч.	Добавка прискорювач сух.реч./розч.
Номінальний:						
- на 1 м³, кг	1320	481	503	113	2,52/25	2,52/25
- відносний	2,62	0,96	1	0,22	0,005/0,0497	0,005/0,0497
Виробничий:						
- на 1 м³, кг	1333	512	503	114	2,52/25	2,52/25
- відносний	2,65	1,02	1	0,23	0,005/0,0497	0,005/0,0497
Дозування на 1 заміс						
- на 0,33 м³, кг	440	169	166	38	0,83/8,3	0,83/8,3
- на 0,33 м³, л	314	114	151	38	0,78/8,3	0,78/8,3
- відносний за об'ємом	2,1	0,8	1	0,25	0,005/0,055	0,005/0,055

Рисунок 2 – Підсумковий звіт інформаційної системи визначення складу бетону.

не забезпечення має розвинутий графічний інтерфейс та всі необхідні сервіси для швидкого та зручного використання кінцевими користувачами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скрамтаев, Б. Г. Способы определения состава бетона различных видов [Текст] / Б. Г. Скрамтаев, П. Ф. Шубенкин, Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1966. – 159 с.
2. Баженов, Ю. М. Способы определения состава бетона различных видов [Текст] / Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1975. – 272 с.
3. Современные методы оптимизации композиционных материалов [Текст] / [В. А. Вознесенский, В. Н. Выровой, В. Я. Керш и др.]; под ред. В. А. Вознесенского. –- К. : Будівельник, 1983. – 144 с.
4. Сизов, В. П. Рациональный подбор составов тяжелого бетона [Текст] / В. П. Сизов. – М. : Стройиздат, 1995. – 174 с.
5. Дворкин, Л. И. Проектирование составов бетона с заданными свойствами [Текст] / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ровно : РГТУ, 1999. – 202 с.
6. Файнер, М. Ш. Новые закономерности в бетоноведении и их практическое приложение [Текст] / М. Ш. Файнер. – К. : Наукова думка, 2001. – 448 с.
7. Коваль, С. В. Бетоны, модифицированные добавками: моделирование и оптимизация [Текст] / С. В. Коваль // Строительные материалы. – 2004. – № 6. – С. 23–25.
8. Баженов, Ю. М. Основные подходы к компьютерному материаловедению строительных композиционных материалов [Текст] / Ю. М. Баженов, В. А. Воробьев, А. В. Илюхин // Строительные материалы. – Наука. – 2006. – № 7. – С. 2–4.
9. Сизова, Н. Д. Алгоритм решения задачи проектирования состава бетона методами математического планирования эксперимента [Текст] / Н. Д. Сизова, И. А. Михеев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Х. : EEJET, 2010. – № 2/6 (44). – С. 8–10.
10. Пат. 62613 UA, МПК 7C04B28/12. Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону [Текст] / А. М. Плугін, О. А. Калінін, С. В. Мірошніченко, А. А. Плугін та ін. – № 2003043396 ; заявл. 15.04.2003 ; опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6. – 15 с.
11. Латорец, Е. В. Анализ применения современных информационных технологий для решения задач производства товарного бетона [Текст] / Е. В. Латорец, И. А. Михеев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков : EEJET, 2011. – № 3/9 (45). – С. 4–6.
12. Sliwinski, J. Beton zwykly – projektowanie i podstawowe wlastiwosci [Текст] / J. Sliwinski. – Krakow : Polski Cement Sp. z o.o., 1999. – 164 s.

Отримано 23.12.2013

А. А. ПЛУГИН [a], О. А. КАЛИНИН [a], Н. Д. СИЗОВА [b], И. А. МИХЕЕВ [b]

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ БЕТОНА ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ

[a] Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, [b] Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

Рассматривается возможность и целесообразность использования информационных технологий при решении задач проектирования и управления составом бетона для железнодорожных конструкций и сооружения. Приведены функциональные возможности информационной системы и пример расчета состава бетона с ее помощью.

информационная система, задача определения состава бетона, экспертные системы

ANDREI PLUGIN [a], OLEG KALININ [a], NATALIYA SIZOVA [b], IVAN MIKHEEV [b]

INFORMATIONAL CONTROL SYSTEM OF THE CONCRETE COMPOSITION AND PROPERTIES FOR CONSTRUCTIONS OF RAILWAYS

[a] Ukrainian State Academy of Railways, [b] Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture

Feasibility and complementarily information technology is examined for the decision of tasks of the design and control concrete for construction of railways. The functionality of the information system and an example of the concrete calculating are presented.

information system, task of the design concrete, expert systems

Плугін Андрій Аркадійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Української державної академії залізничного транспорту. Наукові інтереси: розвиток теоретичних та експериментальних основ складу, структури, властивостей, руйнування, корозії, довговічності, технології бетону та залізобетону, відновлення експлуатаційних властивостей і захисту будівельних конструкцій будівель та споруд.

Калінін Олег Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Української державної академії залізничного транспорту. Наукові інтереси: дослідження і удосконалення складу і структури бетону для підвищення його водонепроникності та тріщиностійкості; забезпечення надійності та довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій будівель та споруд.

Сізова Наталія Дмитрівна – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри економічної кібернетики та інформаційних технологій Харківського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інформаційні технології у будівництві, математичне моделювання і обчислювальні методи.

Міхєєв Іван Андрійович – кандидат технічних наук, асистент кафедри економічної кібернетики та інформаційних технологій Харківського національного університету будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інформаційні технології у будівництві, математичне і комп'ютерне моделювання, технології штучного інтелекту.

Плугин Андрей Аркадьевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов, конструкций и сооружений Украинской государственной академии железнодорожного транспорта. Научные интересы: развитие теоретических и экспериментальных основ состава, структуры, свойств, разрушения, коррозии, долговечности, технологии бетона и железобетона, восстановление эксплуатационных свойств и защиты строительных конструкций зданий и сооружений.

Калинин Олег Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов, конструкций и сооружений Украинской государственной академии железнодорожного транспорта. Научные интересы: исследование и усовершенствование состава и структуры бетона для повышения его водонепроницаемости и трещиностойкости, обеспечение надежности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений.

Сизова Наталия Дмитриевна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры экономической кибернетики и информационных технологий Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Профессор. Научные интересы: информационные технологии в строительстве, математическое моделирование и вычислительные методы.

Михеев Иван Андреевич – кандидат технических наук, ассистент кафедры экономической кибернетики и информационных технологий Харьковского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: информационные технологии в строительстве, математическое и компьютерное моделирование, технологии искусственного интеллекта.

Plugin Andrei – DSc (Eng.), the Head of Building Materials, Structures and Facilities Department, Ukrainian State Academy of Railways. Scientific interests: the development of theoretical and experimental foundations of the composition, structure, properties, fracture, corrosion, durability, technology concrete and reinforced concrete, restoration and protection of the operating properties of constructions and buildings.

Kalinin Oleg – PhD (Eng.), Assistant Professor of Building Materials, Structures and Facilities Department, Ukrainian State Academy of Railways. Scientific interests: research and improvement of the composition and structure of concrete to improve its water resistance and crack resistance, ensuring the reliability and durability of concrete and reinforced concrete buildings.

Sizova Nataliya – DSc (Physical and Mathematical Sciences), Professor, Economic Cybernetics and Information Technologies Department, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: information technology in construction, mathematical modeling and computational methods.

Mikheev Ivan – PhD (Eng.), assistant, Economic Cybernetics and Information Technologies Department, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: information technology in construction, mathematical and computer modeling, artificial intelligence technology.

УДК 547.541

З. З. МАЛИНИНА [a], Ю. Ю. МАЛИНИН [b], Т. Ю. МАЛИНИНА [c]
[a] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [b] Донецкое областное клиническое территориальное медицинское объединение, [c] Донецкий национальный университет

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОМЕТИНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Изучены количественные закономерности образования мономерных азометинов и их полимерных аналогов на основе замещенных ароматических аминов и альдегидов в неводных средах. Кинетические исследования проводили в условиях стехиометрического соотношения реагентов в бензоле и диметилформамиде (ДМФА), избытка амина и варьировании концентрации катализатора в толуоле. За скоростью процесса следили по количеству выделившейся воды (азеотропная отгонка с бензолом); с помощью контроля азота по Дюма (в ДМФА); по накоплению бензилиденанилинов спектрофотометрическим методом (в толуоле). Исследовано электронное влияние заместителей в альдегидной и аминной компонентах на скорость реакции, предложен механизм и определены величины энтальпии и энтропии активации для каталитической реакции в толуоле, что создает предпосылки для управления данной реакцией. Изучена возможность использования полиазометинов и продуктов их модификации по азометиновому мостику для структурного окрашивания поверхностного слоя изделий из строительных материалов. Показано, что цветовая гамма может быть расширена комплексообразованием этих полимеров с ионами тяжелых металлов.

азометин, полиазометин, органические растворители (бензол, толуол, ДМФА), скорость реакции, энтальпия и энтропия активации, структурное окрашивание, комплексообразование

Изучение реакции конденсации замещенных ароматических альдегидов с низко- и высокомолекулярными замещенными ароматическими аминами в неводных средах (бензоле, толуоле и ДМФА) обусловлено новизной теоретических исследований и практическим значением продуктов этой реакции, особенно полиазометинов, широко используемых в качестве структурно-окрашенных полимеров и комплексообразователей.

Синтетические возможности низкомолекулярных представителей этого класса соединений достаточно подробно изучены в водных и водно-органических средах [1–3], тогда как ряд вопросов строения азометинов, закономерностей в физико-химических свойствах и реакционной способности, в частности влияния неводных полярных и неполярных сред на скорость реакции, остаются неизученными. Еще менее изучены кинетические закономерности в случае полиазометинов, наличие полимерной матрицы в которых существенно расширяет область их практического применения по сравнению с низкомолекулярными азометинами. Особенно это касается полимерных азометинов, полученных модификацикацией карбоцепного полимера путем образования азометиновых звеньев из функциональных составляющих (аминной и альдегидной), Проведение кинетических исследований реакции в органических растворителях связана также с необходимостью расширения представлений о механизме образования оснований Шиффа (ОШ).

Целью данной работы явилось количественное изучение реакции взаимодействия замещенных бензальдегида с низко- и высокомолекулярными ароматическими аминами в органических растворителях при варьировании структуры субстрата и концентрации катализатора, установление механизма протекаемой реакции.

Кинетические опыты, как уже было отмечено, проводили в условиях стехиометрического соотношения реагентов в бензоле и ДМФА [4] Обработка кинетических кривых показала, что имеет место общий второй порядок реакции и первый по каждому реагенту. Показано, что в случае взаимодействия поли-п-аминосирола с 4-замещенными бензальдегида наблюдаются те же кинетические

© З. З. Малинина, Ю. Ю. Малинин, Т. Ю. Малинина, 2014

закономерности, что и для низкомолекулярных аналогов, причем полимерная матрица замедляет процесс.

Реакция бензальдегида (Ба) с анилином (Ан) в толуоле изучена спектрофотометрическим методом в избытке анилина [5], что позволило провести реакцию по псевдопервому порядку, при температурах 40, 60, 70 °С и λ = 350 нм. Измеренные при трех различных температурах константы скорости второго порядка ($k_0 \cdot 10^5$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) этой реакции равны соответственно: 4,131; 6,180 и 19,726.

Значения величин энтальпии ($\Delta H^{\neq}$) и энтропии ($\Delta S^{\neq}$) активации были определены с использованием соотношения (1):

$$RTln k_0 = -\Delta G^{\neq} = -\Delta H^{\neq} + T\Delta S^{\neq}, \quad (1)$$

Из линейной зависимости $ln k_0$ от 1/T методом наименьших квадратов были найдены параметры $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$:

$$RTln k_0 = (46970{,}7 \pm 8{,}1666) \cdot 1/T - (64{,}998 \pm 24{,}949)$$

$$n = 3 \quad R = 0{,}958 \quad s = 1{,}617$$

$$\Delta H^{\neq} = 46{,}970 \pm 0{,}008 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\neq} = -65 \pm 25 \text{ Дж/(моль·К)}$$

Взаимодействие 4-нитробензальдегида с анилином было изучено тем же методом в толуоле при каталитическом влиянии уксусной кислоты ([УК] = 0,1074М) при температурах 20 и 40 °С в избытке анилина и уксусной кислоты. Измеренные при двух различных температурах константы скорости второго порядка (k_2, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) этой реакции равны соответственно: 1,87 и 4,98.

Так как строго установлено, что исследуемую реакцию можно рассматривать как реакцию второго порядка, то с использованием известных соотношений

$$lg(k_{T1}/k_{T2}) = \Delta H^{\neq} (1/T_1 - 1/T_2)/2{,}303R, \quad (2)$$

$$lgkT = lgA - \Delta H^{\neq} / 2\ 303RT, \quad (3)$$

$$\Delta S^{\neq} / 2{,}303R = lgA, \quad (4)$$

где k_T – константа равновесия каталитической реакции при температуре Т,
lgA – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (при $1/T \rightarrow 0$),

для нее получены параметры $\Delta H^{\neq}$ = 37,32 кДж/моль, $\Delta S^{\neq}$ = 132,59 Дж/(моль·К).

Показано, что некаталитическая реакция протекает необратимо и отвечает кинетическому уравнению второго порядка.

Изучение кинетики реакции бензальдегида с анилином в толуоле присутствии уксусной кислоты в концентрационных условиях [Ан] >> [УК]>>[Ба] при 40 °С спектрофотометрическим методом показало, что предельные значения наблюдаемых констант скорости ($k_н$) возрастают по мере увеличения концентрации уксусной кислоты (рис. 1).

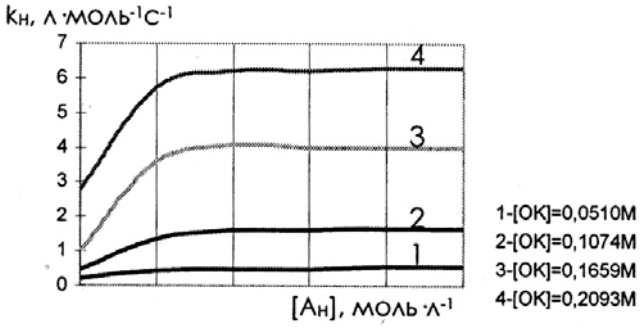


Рисунок 1 – Зависимость наблюдаемой константы скорости $k_Н$ от концентрации анилина $А_н$ при изменении концентрации уксусной кислоты УК в реакции с бензальдегидом Ба в толуоле, 40 °С.

Порядок реакции по анилину изменяется от первого до нулевого. В случае УК установлен второй порядок (рис. 2) при нулевом порядке по анилину. Аналогичная картина наблюдается также в случае 4-замещеныих бензальдегида.

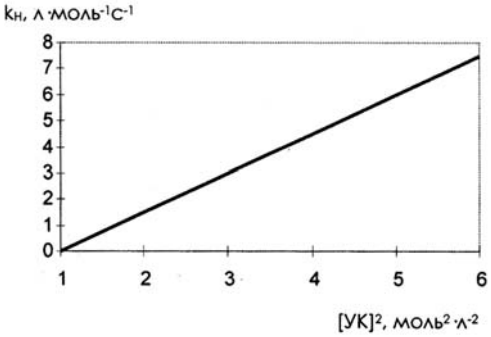


Рисунок 2 – Зависимость наблюдаемой константы скорости $k_Н$ от концентрации уксусной кислоты $УК_2$ при постоянной концентрации анилина ($[А_н]$ = 3,12 моль $л^{-1}$).

Бимолекулярные константы скорости (k_2) на пять порядков выше значения k_0, что указывает на высокую каталитическую активность УК в исследуемых реакциях. Величина k_0 увеличивается с ростом акцепторного характера заместителя в бензальдегиде и ниже таковых, найденных в водноспиртовых средах [6] (в водометанольной – $1{,}5\cdot10^{-4}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ и водноэтанольной – $2{,}5\cdot10^{-4}$ л·моль$^{-1}$ ·с$^{-1}$), что свидетельствует о замедлении скорости реакции на порядок при переходе от полярных к неполярным средам.

Скорость каталитической реакции описывется суммарным выражением (5):

$$-dx/dt = k_0\,[Ан]\,[Ба] + k_{(ук)}\,[Ан]\,[Ба]\,[УК] + k_{(ук)}^2\,[Ан]\,[Ба]\,[УК]^2. \quad (5)$$

В случае нулевого порядка по анилину вклад первых двух потоков в выражение (5) незначительный и наблюдаемая константа скорости ($k_н$) подчиняется выражению (6):

$$k_н = kКр\,[Ан]\,[УК]^2/(1 + Кр\,[Ан]). \quad (6)$$

Предположена стадийная схема катализа исследуемой реакции уксусной кислотой (7):

$$Ба + УК \overset{\mathbf{К_1}}{\leftrightarrow} (Ба \cdot УК) \overset{\mathbf{Ан,\,К_2}}{\leftrightarrow} (Ба \cdot Ан) \overset{\mathbf{УК,\,k}}{\rightarrow} Продукт. \quad (7)$$

Механизм катализа включает быстрое равновесное образование активного ассоциата анилина с димером уксусной кислоты и последующую медленную реакцию последнего с бензальдегидом в присутствии второй молекулы кислоты как катализатора.

В рамках указанного направления проведены кинетические исследования взаимодействия поли-п- и поли-м-аминостиролов с салициловым альдегидом и его производными (3 – CH_3; 4 – CH_3; 5 – CH_3; 3 – C_1; 5 – C_1; 3 – Br; 4 – Br; 5 – Br; 3,5 – C1, C1) при t = 80, 90, 100 °С в ДМФА в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Контроль скорости образования продуктов реакции и расчет их звеньевого состава (в том числе содержания азометиновых звеньев в продуктах модификации исходных полиаминостиролов) осуществляли по азоту.

Реакция полиаминостиролов с замещенными салицилового альдегида оказалась достаточно чувствительной к электронному влиянию заместителей в альдегиде, о чем свидетельствуют кинетические данные, приведенные (в качестве примера) на рис. 3.

Установлено, что процентное содержание азометиновых звеньев в полиазометинах коррелирует с σ-константами Гаммета, что, например, проиллюстрировано для реакции взаимодействия поли-п-аминостирола с замещенными салицилового альдегида на рис. 4 (α – отношение среднего значения процентного содержания азометиновых звеньев в замещенном и незамещенном полиазометинах в интервале 0 – 150 мин при t = 100 °С).

Проведены испытания, на основании которых предложен способ окрашивания поверхности изделий из строительных материалов путем проведения реакции между поли-п-аминостиролами и производными бензаль- и нафтальдегида с образованием высокомолекулярного красителя непосредственно в порах изделия со цветовой гаммой от желтого до оранжевого цвета. С целью расширения

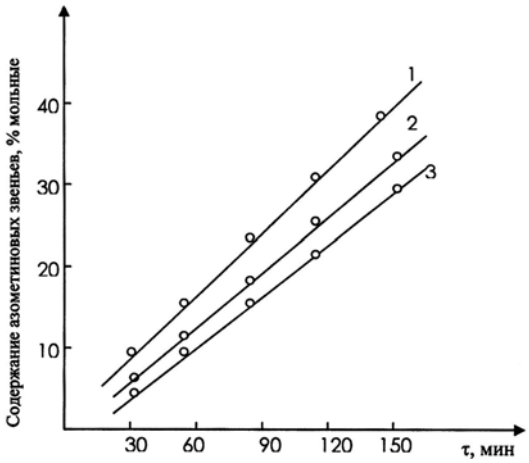


Рисунок 3 – Кинетические кривые реакции поли-п-аминостирола с салициловым альдегидом и его замещенными при температуре 80 °С: 1 – 5-Cl; 2 – H; 3 – 4-CH_3.

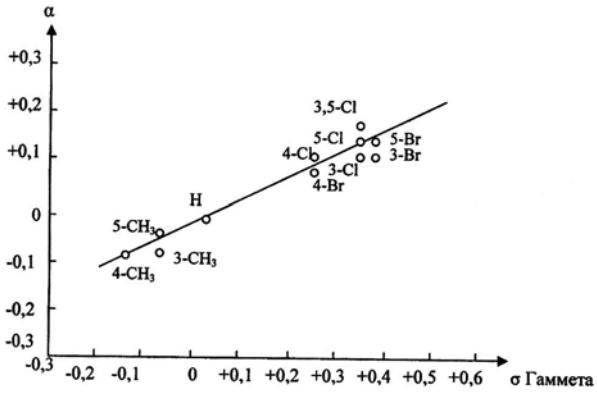


Рисунок 4 – Корреляция α от σ-констант Гаммета для реакции взаимодействия поли-п-аминостирола с замещенными салицилового альдегида.

цветового диапазона полиазометины модифицировали по азометиновой группе пикрилхлоридом и ионами тяжелых металлов (реакция комплексообразования). Использование ионов Fe^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+} позволило получить окраски, включающие желтые, оранжевые, зеленые, коричневые, розовые тона.

Таким образом, с использованием корреляционных соотношений типа Гаммета проведена количественная оценка реакционной способности замещенных бензальдегида в реакции с низко- и высокомолекулярными аминами в различных растворителях. Обнаружен катализ карбоновыми кислотами образования азометинов в толуоле и доказан стадийный механизм этого каталитического процесса.

Найденные количественные закономерности в реакциях замещенных бензальдегида с низко- и высокомолекулярными ароматическими аминами позволяют дать практические рекомендации для оптимизации процесса синтеза азометинов в органических средах и в присутствии карбоновых кислот как катализаторов.

Полученные результаты позволяют углубить теоретические представления о протекании реакции конденсации в органических растворителях.

На основании проведенных испытаний синтезированные полиазометины рекомендованы в качестве структурно-окрашенных полимеров и комплексообразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилаева, Ю. А. Синтез оснований Шиффа и моделирование реакции их получения [Текст] : дис. на соискание степени канд. хим. наук : специальность 02.00.03 «Органическая химия» [Текст] / Ю. А. Корнилаева, Уфимский гос. нефт. технич. унив., Уфимская акад. экономики и сервиса. – Уфа, 2009. – 198 с.

2. Квантово химическое исследование образования комплексов ароматических оснований Шиффа с цинком [Текст] / Р. И. Махмутова, И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов, Э. М. Мовсумзаде. – Уфа : БХЖ, 2005. – 112 с.
3. Безуглый В. Д. Азометины, свойства, применение [Текст] / В. Д. Безуглый, А. Д. Тарновский, Д. А. Жданов. – Ростов-на-Дону : изд-во Ростовского ун-та, 1967. – 115 с.
4. Малинина, З. З. Количественные закономерности и механизм образования бензилиденанилинов в органических растворителях [Текст] : дис. на соискание степени канд. хим. наук : специальность 02.00.03 «Органическая химия» / З. З. Малинина. ИнФОУ им. Литвиненко НАН Украины. – Донецк, 1991. – 190 с.
5. Тицький Г. Д. Кінетика і механізм каталізуємого оцтовою кислотою утворення бензиліденанілінів [Текст] / Г. Д. Тицький, З. З. Малиніна // Материалы III Международной конференции : «Химическая термодинамика и кинетика» / Великий Новгород : НовГУ, 2013. – С. 167–168.
6. Безуглый В. Д. Изучение полярографическим методом реакции взаимодействия анилина с бензальдегидом и его производными [Текст] / В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Л. В. Скворцова // Кинетика и катализ, 1965. – Т. 1V, № 4. – С. 737–740.

Получено 24.12.2013

З. З. МАЛІНІНА [a], Ю. Ю. МАЛІНІН [b], Т. Ю. МАЛІНІНА [c]

ДЕЯКІ КІНЕТИЧНІ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ УТВОРЕННЯ АЗОМЕТИНІВ В НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

[a] Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b] Донецьке обласне клінічне територіальне медичне об'єднання, [c] Донецький національний університет

Вивчено кількісні закономірності утворення мономерних азометинів та їх полімерних аналогів на основі заміщених ароматичних амінів і альдегідів, що широко використовуються як структурно забарвлені полімери і комплексоутворювачі. Кінетичні дослідження проводилися в умовах стехіометричного співвідношення реагентів (в бензолі і диметилформаміді) і в умовах надлишку аміну при варіюванні концентрації каталізатора (у толуолі). За швидкістю процесу стежили за кількістю виділеної води (азеотропна відгонка з бензолом); за допомогою контролю азоту за Дюма (в диметилформаміді); по накопиченню бензиліденанілінов спектрофотометричним методом (у толуолі). Досліджено електронний вплив замісників у альдегідній і амінній компонентах на швидкість реакції, для каталітичної реакції в толуолі запропоновано механізм та визначено величини ентальпії та ентропії активації. Вивчено можливість використання поліазометинів і продуктів їх модифікації для фарбування поверхневого шару виробів з будівельних матеріалів. Показано, що колірна гама може бути розширена комплексоутворенням цих полімерів з іонами важких металів.

азометин, поліазометин, органічні розчинники (бензол, толуол, диметилформамід), швидкість реакції, ентальпія та ентропія активації, структурне фарбування, комплексоутворення

ZINAIDA MALININA [a], YURIY MALININ [b], TETIANA MALININA [c]

DETERMINATION OF QUANTITATIVE THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE REACTION OF FORMATION OF STRUCTURALLY COLORED POLYMERS BASED ON MONO-AND POLYAZOMETHINES

[a] Dondas National Academy of Civil Engineering and Architecture, [b] Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association, [c] Donetsk National University

The paper deals with a quantitative patterns of the formation of monomeric azomethines and its polymeric analogues based on substituted aromatic amines and aldehydes, which are widely used as structural stained polymers and complexing. Kinetic investigations were carried out in a stoichiometric ratio of the reactants (in benzol and DMF) and with excess of the amine at varying concentrations of catalyst (in toluene). The rate of the process was determined by the number of the allocated water (azeotropic distillation with benzene); by controlling the nitrogen by Dumas (in DMF); by the accumulation of benzylideneaniline spectrophotometrically (in toluene). The influence of electronical substituents in the amine and the aldehyde components of the reaction rate was investigated. For the catalytic reaction in toluene was proposed the mechanism and was defined enthalpy and activation of the entropy. The possibility of using of polyazomethines modifications and products for colouring the surface layer of the building material products. It is shown that the colours could be enhanced by complication of these polymers with ions of heavy metals.

azomethine, polyazomethine, organic solvents (benzene, toluene, DMF), the reaction rate, the enthalpy and entropy of activation, structural staining, complication

Малініна Зінаїда Захарівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються в будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять хромофорні угрупування.

Малінін Юрій Юрійович – кандидат медичних наук, лікар вищої категорії Донецького обласного клінічного територіального медичного об'єднання. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження сукупності факторів (зокрема хімічних), що впливають на утворення ракових пухлин.

Малініна Тетяна Юріївна – магістрант Донецького національного університету. Наукові інтереси: теоретичні та експериментальні дослідження економічної доцільності використання запропонованих барвників.

Малинина Зинаида Захаровна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих хромофорные группы.

Малинин Юрий Юрьевич – кандидат медицинских наук, врач высшей категории Донецкого областного клинического территориального медицинского объединения. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования совокупности факторов (в частности химических), влияющих на образование раковых опухолей.

Малинина Татьяна Юрьевна – магистрант Донецкого национального университета. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования экономической целесообразности использования предложенных красителей.

Malinina Zinaida – PhD in Chemical Science, Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physic-chemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds, which includes chromospheres groups.

Malinin Yuriy – PhD, doctor of the highest category of the Donetsk Regional Clinical Territorial Medical Association. Scientific interests: theoretical and experimental investigations the combination of factors (eg, chemical) that affect the formation of cancerous tumors.

Malinina Tetiana – Master, Donetsk National University. Scientific interests: theoretical and experimental research of economic feasibility of the proposed use of dyes.

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

С. И. СОХИНА
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Работа посвящена модификации полимеров на основе полистирола с введением в цепи макромолекул группировок малеинового ангидрида. Модифицированные аминосодержащими красителями сополимеры полистирола могут быть использованы в качестве полимерных красителей, окрашенных в структуре, а выявленные закономерности позволят прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные свойства.

модификация полистирола, полистирольные композиции, структурно-окрашенные полимеры, декорирование строительных материалов

По мере возрастания использования полимеров в промышленности и в повседневной жизни все более остро встает проблема получения на их основе окрашенных изделий. Окрашенные полимеры обладают более высокой конкурентноспособностью вследствие лучшего внешнего вида и во многих случаях повышенной стойкости к выцветанию и различным факторам.

В связи с этим все большее значение приобретает метод химического окрашивания полимеров [1], который заключается в том, что молекула красителя входит в состав полимерной цепи, соединяясь с макромолекулой прочной ковалентной связью. В таких «структурно-окрашенных» высокомолекулярных соединениях цвет является уже свойством самого полимера, возникающим непосредственно в процессе его синтеза [2, 3]. Метод структурного окрашивания полимеров обладает несомненным преимуществом по сравнению с окраской их в массе.

Задача химического окрашивания полимеров в настоящее время решается в основном в двух направлениях:

- окрашивание полимеров в процессе синтеза с использованием бифункциональных красителей в реакциях поликонденсации или цветных мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации;
- введение хромофорных групп в готовые полимеры при их модификации полимераналогичными превращениями.

Работа посвящена изучению реакции взаимодействия малеинового ангидрида с сополимерами стирола и п-, м- аминостиролов с переходом в N-полистирилмалеинамовые кислоты, а после дегидратации – в N-полистирилмалеинимидные циклы.

Нуклеофильное присоединение промышленных аминосодержащих красителей к полученным модифицированным сополимерам приводит к образованию структурно-окрашенных полистиролов широкой цветовой гаммы.

Глубина окрашивания полимеров определялась степенью превращения сополимеров стирола и п-, м- аминостиролов с различным содержанием аминостирольных звеньев на стадии реакции ацилирования, для которой при температурах 30÷50 °С в ДМФ изучена кинетика «выход – время».

Экспериментальные данные по выходу N-полистирилмалеинамовых кислот (табл. 1) показали, что наибольшей реакционной способностью в реакции с малеиновым ангидридом обладают сополимеры, содержащие минимальное число стирольных звеньев на одно аминостирольное звено.

Константы скорости реакции сополимеров с малеиновым ангидридом при температуре 30, 40 и 50 °С (табл. 1) определяли с использованием метода наименьших квадратов (п = 6). Показано, что ацилирование сополимеров малеиновым ангидридом при 30÷50 °С в течение 0÷180 мин в диметилформамиде описывается кинетическим уравнением второго порядка, константы скорости при этом зависят от содержания аминостирольных звеньев и от распределения их по цепи (ℓ).

© С. И. Сохина, 2014

Таблица 1 – Величины констант скорости реакции ацилирования сополимеров п- и м-аминостиролов со стиролом малеиновым ангидридом (расчет по N-полистирилмалеинамовой кислоте) п = 6; R = 0,997÷0,999

Сополимеры	Содержание аминостирольных звеньев в сополимере, мол. % ± 0,8	Константа скорости, л·моль$^{-1}$с$^{-1}$ ($K_t \pm S_A$)·10^3 при t °С			$\bar{\ell}$
		30	40	50	
п-аминостирол-стирол					
1	76,6	2,59±0,04	5,49±0,02	11,53±0,04	3,90±0,03
2	66,8	1,99±0,03	4,29±0,03	9,17±0,05	2,93±0,02
3	55,5	1,57±0,01	3,43±0,05	7,23±0,06	1,96±0,01
4	37,5	1,33±0,01	2,73±0,01	5,89±0,05	1,48±0,01
5	29,3	0,92±0,003	2,16±0,02	4,64±0,03	1,32±0,01
м-аминостирол-стирол					
6	78,6	2,19±0,03	4,62±0,04	9,84±0,03	4,63±0,06
7	68,6	1,64±0,05	3,56±0,05	7,63±0,05	3,42±0,09
8	56,8	1,26±0,04	2,74±0,02	6,49±0,01	2,21±0,02
9	39,0	0,89±0,02	2,10±0,03	4,43±0,04	1,61±0,01
10	31,0	0,81±0,01	1,81±0,03	3,57±0,03	1,40±0,01

Энергия активации (табл. 2) рассчитывалась по формуле [4]:

Таблица 2 – Величины энергии активации, энтальпии и энтропии активации реакции сополимеров п- и м-аминостиролов с малеиновым ангидридом

Сополимеры	Энергия активации кДж/моль	Энтальпия активации, кДж/моль при t °С			Энтропия активации, Дж/моль·К при t °С		
		30	40	50	30	40	50
п–аминостирол–стирол							
1	65,7±0,4	63,2±0,4	63,1±0,6	63,1±0,7	–542,0	–528,3	–515,6
2	61,4±0,2	58,8±0,2	58,8±0,2	58,7±0,3	–519,0	–506,5	–494,5
3	62,1±0,7	59,6±0,7	59,5±0,7	59,4±0,6	–523,6	–511,0	–498,8
4	62,0±0,3	59,5±0,6	59,4±0,6	59,3±0,6	–525,3	–512,5	–500,5
5	60,5±0,6	57,9±0,6	57,9±0,6	57,8±0,6	–522,5	–509,4	–497,3
м–аминостирол–стирол							
6	60,4±0,8	57,9±0,8	57,8±0,7	57,7±0,7	–525,5	–512,7	–501,3
7	61,1±0,8	58,6±0,8	58,5±0,6	58,4±0,6	–519,5	–507,1	–495,0
8	66,6±1,2	60,0±0,7	60,0±0,6	59,9±0,6	–526,7	–513,9	–501,7
9	65,3±1,2	62,8±1,2	62,7±0,8	62,6±0,9	–540,9	–527,2	–514,7
10	65,3±1,2	64,1±1,2	64,0±0,7	63,9±0,7	–542,3	–529,1	–518,0

$$E = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ell G\left(K_2 / K_1\right)}{T_2 - T_1},$$

а энтальпия и энтропия активации (табл. 2) по формулам:

$$\Delta H^{\neq} = E - RT,$$

$$\Delta S^{\neq} = -26,4 \cdot R + 2,3 \cdot R \cdot \ell g\, K_т / T - E / T.$$

Показано, что энтальпия, энтропия, энергия активации слабо зависят от доли аминостирольных звеньев в сополимере, а также от положения аминогруппы в бензольном кольце. Энтальпия активации практически не зависит от температуры (в интервале 30÷50 °С).

Модифицированные окрашенные полимерные материалы обладают повышенной стойкостью к выцветанию, вымыванию молекул красителя, к коррозионной агрессивной среде [5].

Спектрофотометрические испытания образцов окрашенных полимеров непрогретых и прогретых при 150 °С в течение 6 часов показали, что после термического воздействия характер кривых в основном сохраняется, максимумы поглощения (400–415 и 520–525 ммк) не сдвигаются по длине волн, хотя имеет место незначительное уменьшение экстинкции. Это свидетельствует, очевидно, о том, что развитие процессов структурирования при термическом воздействии не затрагивает в значительной степени молекулярных узлов красящего начала, а связано в первую очередь с разрывом и перегруппировкой связей в макромолекулярных цепях.

Процессы термической деструкции окрашенных материалов тесно связаны с потерей интенсивности окраски, т. е. с некоторым «выцветанием» красителя. Такое явление присуще любым красителям, а также наблюдается при достаточно длительном и мощном освещении. Нами исследована светостойкость полученных цветных полимеров, окрашенных в структуре и в массе (растворы 0,1 г в 25 мл ДМФА в кювете ℓ = 10 мм при $\lambda \approx 413$ нм имеет оптическую плотность $\approx$ 0,2–0,3).

При этом получено, что окраски у структурно-окрашенных полистиролов более устойчивы к инсоляции по сравнению с продуктами, окрашенными в массе красителями аналогичного строения.

Такое существенное отличие в поведении в структурно-окрашенных образцов по отношению к термическому воздействию и инсоляции можно, вероятно, объяснить тем, что сам носитель (цепи макромолекул) может оказаться стабилизирующим агентом, распределяющим избыточную энергию, доставляемую молекуле красителя поглощением света и тепла. Для такой дезактивации необходимо, по-видимому, чтобы взаимодействие красящего начала с носителем было более тесно, чем это имеет место у окрашенных в массе образцах, где действуют только обычные силы молекулярного сцепления.

ВЫВОДЫ

1. Варьируя исходным соотношением мономеров стирола и п- и м-аминостиролов, можно в широких пределах регулировать длины блоков сополимеров, что позволяет направленно проводить модификацию в цепях по функциональной группе, задавать необходимый функциональный набор полярных групп, определяющий декоративные свойства модифицированного продукта.

2. Модифицированные полимеры дают возможность получить новые строительные материалы, которые могут найти применение в специфических условиях, в которых необходима декоративная стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сохина, С. И. Синтез структурноокрашенных полимеров [Текст] / С. И. Сохина, Л. А. Булавина, Е. И. Колесник // Збірка доповідей V Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 167–168.
2. Сохіна, С. І. Декоративні і захисні властивості покриттів, що містять пофарбовані у структурі полімери [Текст] / С. І. Сохіна, О. М. Шевченко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2013. – Випуск 2013-1(99) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 43–48.
3. Сохина, С. И. Оценка защитных свойств покрытий на основе структурноокрашенных полимеров содержащих ингибирующие коррозионный процесс группировки [Текст] / С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин // Вісник Східноукраїнського національного університет ім. Володимира Даля. – 2013. – № 13(202). – С. 14–18.
4. Сохина, С. И. Кинетические расчеты взаимодействия малеинового ангидрида с сополимерами п- и м-аминостиролов со стиролом [Текст] / Материалы второй Международной конференции : «Химическая термодинамика и кинетика». – Донецк, 2012. – С. 78–79.
5. Сохіна, С. І. Полімерні інгібітори корозії на основі модифікованого полістиролу та його похідних [Текст] / С. І. Сохіна, О. М. Шевченко, Ю. В. Селютін // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 10. – С. 445–450.

Получено 25.12.2013

С. І. СОХІНА

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛЬНИХ СОПОЛІМЕРІВ АМІНОВМІСНИМИ БАРВНИКАМИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Робота присвячена модифікації полімерів на основі полістиролу із уведенням у ланцюзі макромолекул угруповань малеїнового ангідриду. Модифіковані аміновмісними барвниками сопополімери полістиролу можуть бути використані як полімерні барвники, пофарбовані у структурі, а виявлені закономірності дозволять прогнозувати вплив природи функціональних груп у сполуках на їхні декоративні властивості.

модифікація полістиролу, полістирольні композиції, структурно-пофарбовані полімери, декорування будівельних матеріалів

SVETLANA SOKHINA

MODIFICATION OF ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ INTERDIMERSS BY AMINO COMPOUND DYES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The modification of polymers based on polystyrene with the introduction of chain macromolecules malefic anhydride groups. Modified amine-containing dyes polystyrene copolymers may be used as a polymeric dye-stained structure, and identified patterns will predict the impact nature of the functional groups in the compounds for their decorative features.

modification of polystyrene, polystyrene composition, structurally coloured polymers, decoration building materials

Сохіна Світлана Іванівна – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач секції прикладної хімії кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі та хромофорні угрупування.

Сохина Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент, заведующий секцией прикладной химии кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие и хромофорные группы.

Sokhina Svetlana – PhD (Chemical Science), Associate Professor, the Head ofApplied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory and chromophoric groups.

УДК 621.792.053

В. С. БЕЗГИН, Ю. С. КОЧЕРГИН
Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЛЕИ-РАСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРА

В работе представлены результаты исследования материалов для производства конструкционных клеев-расплавов. Проанализированы свойства существующих клеев-расплавов и области их применения, выделены их основные физико-механические свойства. Проведено исследование характеристик прочности клеев-расплавов на основе полигидроксиэфиров. В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида), который получали прямым взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) и бисфенола А. В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиэтиленгликольсебацинат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Установлена возможность повышения адгезионной прочности с помощью модификации полигидроксиэфира марки Диапласт олигоэфиром УП-554 и эпоксидной смолой УП-563.

клеи-расплавы, полигидроксиэфир, композиционные материалы, термопластичные полимеры

Тенденции современного развития техники, предъявляющей повышенные требования к конструкционным полимерным материалам, в том числе и клеевым композициям, часто требуют существенной модификации представленных на рынке композитов, а иногда и синтеза принципиально новых соединений. Последнее обстоятельство обычно связано с созданием новых технологий, производств, оборудований, отличающихся от существующих, что естественно влечет значительное удорожание получаемых материалов и часто требует длительного времени от постановки задачи до создания материала с необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств. В связи с этим разработка клеевых композиций на основе уже синтезированных, но еще недостаточно апробированных высокомолекулярных соединений является более эффективным путем в экономическом и экологическом плане. Большой интерес с этой точки зрения представляют клеи-термопласты или клеи-расплавы, которые могут заменить как двухкомпонентные полимерные клеи и герметики, так и клеи, которые содержат растворитель [1–7]. Это обусловлено их экономичностью во время использования, возможностью разъединения без повреждения склеиваемых термостойких поверхностей, а также модификации различными добавками для повышения прочностных характеристик и для снижения стоимости.

Клеи-расплавы отличаются от других видов клеев рядом специфичных свойств и преимуществ, таких как отсутствие органических растворителей в их составе, безвредность для рабочих, простота технологии применения, высокая скорость склеивания, экономичность, экологическая безопасность. Клеями-расплавами принято называть термопласты, переходящие в вязкотекучее состояние при нагревании и снова затвердевающие при охлаждении. Первое применение клеев-расплавов относится к началу 50-х годов и с каждым годом их производство во всем мире постоянно увеличивается. Их применение позволяет достичь высоких скоростей массового производства, также клеи-расплавы хорошо вписались и в мелкосерийное производство, где они существенно сокращают сроки выпуска продукции и снижают трудоемкость. На украинском рынке в настоящее время наиболее широко представлены следующие виды клеев-расплавов: полиамидные, полиолефиновые, полиэфирные, полиуретановые и на основе сополимера этиленвинилацетата.

© В. С. Безгин, Ю. С. Кочергин, 2014

К полиамидным (далее – ПА) клеям-расплавам относятся синтетические термопластические материалы, линейные полимеры, являющиеся обычно нейтральными и химически нереакционноспособными твердыми продуктами, получаемыми при взаимодействии двухосновных кислот с диаминами. ПА клеи – твердые продукты, имеющие температуру плавления в интервале 100–190 °С, поставляемые в виде плиток, гранул, кубиков, пленок, прутков, шариков. Жизнеспособность для расплавляемых ПА твердых клеев неограниченная, если в процессе склеивания поддерживается температура, близкая к их температуре плавления. Нанесение расплавленного клея и склеивание обычно производят в течение нескольких секунд; время сборки не ограничивается, если смола постоянно находится в жидкотекучем состоянии. Твердые клеи обычно наносят с помощью оборудования для горячих расплавов, позволяющего осуществлять быструю сборку. Многие ПА клеи-расплавы наносят при температурах, достигающих 200 °С. Без модификации специальными добавками они имеют довольно узкий интервал температур склеивания. ПА клеи являются жесткими материалами с высокой когезионной прочностью и достаточно хорошей адгезией (7,7 МПа при 20 °С) [3]. Высокая прочность при растяжении и хорошее удлинение сохраняются после выдержки в течение некоторого времени при повышенных температурах. Еще одним преимуществом ПА клея является его работоспособность при низких температурах (ниже –50 °С). Клеи обладают умеренной стойкостью к воде, растительным и минеральным маслам, смазочным материалам, но малостойки к спиртам, углеводородам, кетонам, рассолам (5%-ный раствор соли), сильным кислотам и щелочам. Хорошо устойчивы к воздействию климатических условий и соляного тумана. Применяют ПА клеи-расплавы для быстрой сборки изделий в тех случаях, когда нужна высокая производительность, например, в обувной промышленности для склеивания элементов обуви; в автомобильной промышленности для склеивания металлических узлов, радиаторов (взамен пайки); в электротехнической промышленности для изоляции катушек; в полиграфии для приклеивания алюминиевых сплавов к свинцовым печатным формам и для изготовления шелковых сит, предназначенных для просеивания красок; в бумажной и упаковочной промышленности для производства многослойных изделий из бумаги, металлической фольги, пластмасс и тканей, а также для герметизации упаковочных коробок и ящиков и в качестве влагостойких покрытий картона; для конструкционного склеивания древесины, пробки, металлов, полимерных пленок (из полиолефинов и полиэфирных смол, целлофана, ацетата целлюлозы), керамики и текстильных материалов. Этиленвинилацетатные термоклеи – наиболее широко используемый тип клея-расплава. Он пригоден для соединения разнообразных элементов, включая картон, мягкую древесину, некоторые пластики, тонкие металлы, керамику и ткани.

Полиолефиновые (далее – ПО) термоклеи или клеи на базе металлоцена используются в тех случаях, когда склеенные изделия подвергаются воздействиям высокой или низкой температуры. Благодаря химическому составу дренажная система клеевого оборудования, сопло форсунки и ванна освобождаются от нагара клея, используемого ранее. Они химически более устойчивы, чем этиленвинилацетатные, и поэтому часто применяются при сборочных операциях в автомобильной, упаковочной, электронной промышленности. ПО клеи подходят также для материалов, содержащих натуральные или синтетические смолы, такие как твердые породы дерева, кожа, ПВХ, фольга, лёгкие металлы.

Полиуретановые (далее – ПУ) клеи характеризуются быстрой схватываемостью и высокой клеящей способностью и надежностью крепления материалов с повышенным содержанием жира и полимерными покрытиями, к которым другие клеи-расплавы имеют малую адгезию. Это и предопределило их использование для процессов облицовывания ПВХ-, алюминиевых, а также древесных профилей ПВХ-, ПП, FAST-3-, декоративными бумажными плёнками, CPL-пластиком и плёнками Elesgo. Полимеры для ПУ клеев-расплавов должны обеспечивать высокую адгезию к обувным материалам, достаточную когезионную прочность полимерной пленки, гибкость и эластичность клеевой пленки, низкую вязкость клея в расплавленном состоянии. Жизнеспособность ПУ клея колеблется от 5 до 20 секунд. Увеличение времени от момента нанесения клея до прессования сверх указанного предела приводит к невозможности склеивания. Из-за быстрого отверждения расплава при попадании на холодную поверхность детали ПУ клей не проникает глубоко в поры материала, вследствие чего не всегда обеспечивает высокую прочность склеивания.

Клеи-расплавы на основе сополимера этиленвинилацетата (далее – СЭВА) совмещают в себе хорошие адгезионные свойства и высокие показатели эластичности и водостойкости клеевых пленок. При этом СЭВА хорошо совместимы с рядом природных и синтетических материалов, которые используются в рецептурах клеев-расплавов, а также являются доступным сырьем по сравнению с другими термопластичными адгезивами. Все это обусловливает их применение в обувной, полиграфической и

мебельной промышленности. Клеи-расплавы на основе СЭВА могут иметь значительное количество различных добавок, которые вводятся для регулирования адгезионных и механических свойств клеевых пленок, вязкости клеев. Для повышения адгезионных характеристик в сополимер ЭВА вводят канифоль в количествах 35–45 масс. ч. и нефтеполимерные смолы. Содержание различных компонентов может варьироваться в зависимости от назначения клея-расплава.

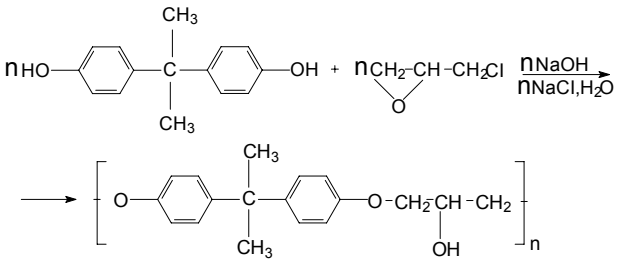
Полиэфирные клеи-расплавы в основном применяются в кожгалантерейной, обувной и мебельной отраслях, где важно получение прочных и стойких к ползучести клеевых соединений, так как в напряженном состоянии они подвергаются воздействию механических нагрузок, влаги и высокой температуры. По сравнению с полиамидными, полиэфирные клеи-расплавы образуют более прочные, но менее эластичные клеевые соединения. Объясняется это высокой скоростью кристаллизации полиэфира, которая определяет скорость затвердевания клея-расплава – с увеличением скорости кристаллизации увеличивается хрупкость клея и клеевых соединений. Для получения эластичного клея-расплава с высокой скоростью затвердевания в медленно полимеризующийся полиэфир вводят вещества, играющие роль зародышей кристаллизации. Большой интерес вызывают полигидроксиэфиры на основе дифенилолпропана с молекулярной массой равной 10–30 тыс.

Однако клеи-расплавы, выпускаемые отечественными производителями, имеют более низкую прочность адгезионного соединения, по сравнению с широко представленными на рынке термореактивными клеями [1–6, 8–10], в частности эпоксидными [11–16]. Поэтому разработка клеев-расплавов на основе новых темопластичных полимеров, позволяющих существенно улучшить адгезионные и механические свойства, является весьма актуальной задачей.

В этом плане большой интерес представляют полигидроксиэфиры (ПГЭ) на основе дифенилолпропана [17, 18]. Наличие в структуре молекулы такого ПГЭ некоторого количества эпоксидных групп (~0,4 %) позволяет рассчитывать на высокую адгезию к различным субстратам, а довольно большое содержание ароматических колец – на хорошую теплостойкость и сопротивление развитию деформации ползучести под действием приложенной нагрузки.

В связи с изложенным целью работы явилась разработка составов клеев-расплавов с улучшенными физико-механическими и адгезионными свойствами на основе ПГЭ.

В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида), который получали прямым взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) и бисфенола А по схеме:



Реакцию поликонденсации ЭХГ и бисфенола А проводили в присутствии щелочного катализатора. Для того, чтобы снизить влияние щелочи на обрыв цепи, была отработана методика синтеза ПГЭ в водно-органической среде, в которой низкомолекулярные вещества образуют растворы, затем эмульсии и, наконец, при более высоких молекулярных массах олигомеры выпадают в осадок. Реакция продолжается в массе, куда доступ молекул щелочи ограничен, и доля обрыва цепи снижается, поэтому идет рост полимерной молекулы. Наличие органических растворителей в реакционной среде дает более узкое молекулярно-массовое распределение.

В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиэтиленгликольсебацинат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20 [19, 20].

Смешение компонентов проводили при температурах 150–180 °С.

Адгезионную прочность при отрыве клеевых соединений определяли на стальных образцах (Ст. 3) в соответствии с ГОСТ 14760-69.

Как видно из рис. 1, концентрационная зависимость адгезионной прочности при отрыве ($\sigma_{отр}$) для смесей ПГЭ с модификаторами имеет экстремальный характер. При этом для смеси, содержащей УП-554, $\sigma_{отр}$ быстро растет с увеличением содержания модификатора (С), достигая максимального значения 13 МПа при С = 67 масс. ч., после чего довольно быстро убывает. В случае смолы УП-563

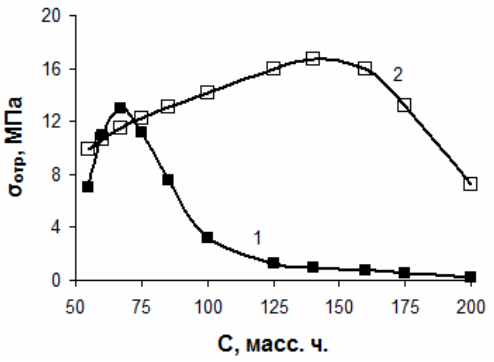


Рисунок 1 – Зависимость адгезионной прочности от содержания в Диапласте олигоэфира УП-554 (1) и смолы УП-563 (2). Склеиваемый материал – сталь Ст. 3.

рост $\sigma_{отр}$ происходит в более широком интервале концентраций (от 55 до 167 мас. ч. на 100 мас. ч. Диапласта) с достижением максимальной величины 16 МПа, после чего адгезионная прочность очень быстро снижается.

Было также установлено, что небольшому повышению адгезионной прочности способствуют наполнение клеевой композиции карбонатом кальция и введение в нее канифоли (рис. 2).

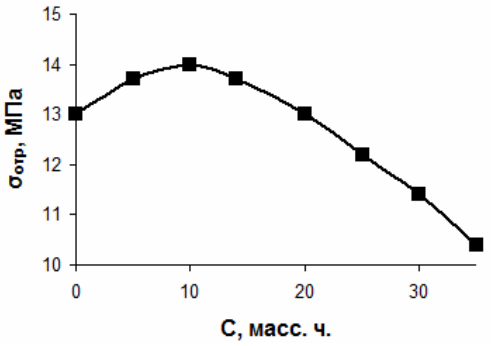


Рисунок 2 – Зависимость адгезионной прочности от содержания канифоли в смеси 100 масс. ч. Диапласта с 67 масс. ч. олигоэфира УП-554.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют, что полигидроксиэфиры могут быть использованы в качестве полимерной основы для получения клеев-расплавов, обеспечивающих повышенные (по сравнению с другими клеями-расплавами) адгезионные свойства при склеивании металлических поверхностей. Установлена возможность улучшения прочностных характеристик и удешевления стоимости конечного продукта с помощью модифицирующих добавок канифоли и минеральных мелкодисперсных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардашов, Д. А. Полимерные клеи. Создание и применение [Текст] / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. – М. : Химия, 1983. – 256 с.
2. Петрова, А. П. Клеящие материалы [Текст] / А. П. Петрова ; Под ред. Е. Н. Каблова и С. В. Резниченко. – М. : ЗАО «Редакция журнала "Каучук и резина"», 2002. – 196 с.
3. Шилдз, Дж. Клеящие материалы [Текст] / Дж. Шилдз, Пер с англ. под ред. В. П. Батизата. – М. : Машиностроение, 1980. – 368 с.
4. Хрулев, В. М. Технология и свойства композитных материалов для строительства [Текст] : / В. М. Хрулев. – Уфа: ТАУ, 2001. – 164 с.
5. Строительные материалы [Текст] : Учебное пособие / В. Г. Микульский, Г. И. Горчаков, В. В. Козлов [и др.]. – М. : изд. Ассоциация строит. вузов, 2004. – 536 с.
6. Развитие клеев и технологии склеивания в авиастроении [Текст] / Л. И. Аниховская, А. П. Петрова, Н. Ф. Лукина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2004. – № 1. – С. 7–12.
7. Антонова-Антипова, И. П. Химия и физика высокомолекулярных соединений [Текст] / И. П. Антонова-Антипова, И. А. Ильина. – М. : МГОУ, 2008. – 149 с.

8. Мудров, О. А. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении [Текст] / О. А. Мудров, И. М. Савченко, В. С. Шитов. – Л. : Судостроение, 1982. – 184 с.
9. Еселев, А. Д. Выставки, конференции, курсы [Текст] / А. Д. Еселев, В. Ф. Строганов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 10. – С. 33–37.
10. Минкин, В. С. Строительные герметики на основе жидких тиоколов [Текст] / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин // Полимеры в строительстве : Материалы Третьих Воскресенских чтений / Казанский гос. технол. ун-т. – Казань : Изд-во «Бутлеровские сообщения», 2009. – С. 115–117.
11. Склеивание в машиностроении [Текст] : Справочник / Под общ. ред. Г. В. Мальцевой. – М. : ООО «Наука и технологии», 2005. – 544 с.
12. Кочергин, Ю. С. Историческая справка об Украинском научно-исследовательском институте пластических масс [Текст] / Ю. С. Кочергин // Пластические массы. – 2004. – № 6. – С. 45–46.
13. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 230 с.
14. Кочергин, Ю. С. Эпоксидные клеи: свойства и опыт применения [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, В. В. Шологон // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури : Збірник наукових праць. – Макіївка, 2006. – Вип. 2006-5(61) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 161–169.
15. Special – Purpose Epoxy Adhesives [Текст] / Yu. S. Kochergin, T. A. Kulik, T. I. Grigorenko // Polymer Sci.-Ser.C. – 2007. – Vol. 49, N 1. – P. 17–21.
16. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
17. Беева, Д. А. Синтез матричных полимеров [Текст] / Д. А. Беева, С. Г. Эштрекова, Н. И. Самойлик // Медицинская экология : Сб. статей IX Межд. Науч.-практ. конф. / Пензенкий м. гос. ун-т. – Пенза : ПМГУ, 2010. – С. 10–12.
18. Микитаев, А. К. Полигидроксиэфиры, синтез и свойства [Текст] / А. К. Микитаев, Н. М. Козырева, Д. А. Нагаева // Поликонденсационные процессы и полимеры : Сб. статей II-й Межд. науч. конф. – Нальчик: КБНИИ «Пластмас». – 1987. – С. 87–95.
19. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе [Текст] : Каталог / НИИТЭХИМ. – Черкассы, 1989. – 56 с.
20. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе [Текст] : Дополнение к каталогу / НИИТЭХИМ. – Черкассы, 1991. – 16 с.

Получено 26.12.2013

В. С. БЕЗГІН, Ю. С. КОЧЕРГІН

КОНСТРУКЦІЙНІ КЛЕЇ-РОЗПЛАВИ НА ОСНОВІ ПОЛІГІДРОКСІЕФІРУ

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського

У роботі представлені результати дослідження матеріалів для виробництва конструкційних клеїв – розплавів. Проаналізовано властивості існуючих клеїв – розплавів і сфери їх застосування, виділено їх основні фізико-механічні властивості. Проведено дослідження характеристик міцності клеїв – розплавів на основі полігідроксіефірів. Як ПГЕ був використаний продукт Діапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) з динамічною в'язкістю 0,5 Па·с (0,2 г Діапласта на 100 мл диметилформаміду), який отримували прямою взаємодією епіхлоргидріну (ЕХГ) і бісфенолу А. Як модифікуючі добавки були обрані олігоефір УП-554, що представляє собою олігодіетиленглікольсебацинат, і епоксидна смола УП-563 – продукт взаємодії олігоефіру УП-554 з епоксидіановою смолою ЕД-20. Встановлено можливість підвищення адгезійної міцності за допомогою модифікації полігідроксіефіру марки Діапласт олігоефіром УП-554 і епоксидною смолою УП-563.

клеї-розплави, полігідроксіефір, композиційні матеріали, термопластичні полімери

VITALY BEZGIN, YURIY KOCHERGIN

STRUCTURAL HOT MELT ADHESIVES BASED ON POLYHYDROXYETHER

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky Donetsk, Ukraine

The paper presents the results of the study materials for the production of structural hot melt adhesives. The properties of the existing hot melt adhesives and their applications, highlighting their main physical and mechanical properties have been analyzed. A study of the strength characteristics of hot melt adhesives based on polyhydroxy has been carried out. As PGE was used Diaplast product grade A (TU 6-05-241-457-85) with a dynamic viscosity of 0,5 Pa·s (0,2 g per 100 ml Diaplasta dimethylformamide), which was prepared by the

direct interaction of epichlorohydrin (ECH) and biphenyl A. as builders were selected UP- 554 and UP-563-a product of the interaction oligoester UP- 554 epoksidianovoy resin ED-20. The possibility of the adhesive strength by modifying polyhydroxiether brand Diaplast oligo-UP-554 epoxy resin and UP- 563.
hot melt adhesives, polyhydroxyether, composite materials, thermoplastic polymers

Безгін Віталій Сергійович – аспірант кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: ефірні та епоксидні смоли та композиції на їх основі; термопластичні пластики; модифікаційні матеріали для термопластичних пластмас.

Кочергін Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: високомолекулярні композиційні матеріали; епоксидні смоли і їх модифікуючі добавки; наноматеріали.

Безгин Виталий Сергеевич – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: эфирные и эпоксидные смолы и композиции на их основе; термопластические пластики; модификационные материалы для термопластических пластмасс.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и експертизы непродовольстенных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: высокомолекулярные композиционные материалы; эпоксидные смолы и их модифицирующие добавки; наноматериалы.

Bezgin Vitaly – post-graduate student, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky. Scientific interests: essential and epoxy resins and compositions thereof; thermoplastic plastics; modification of thermoplastic materials for plastics.

Kochergin Yuriy – DSc (Eng.), Professor, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky. Scientific interests: high-composite materials, epoxy resins and their builders; nanomaterial.

УДК 691.58

Н. С. КОННОВ [a], А. В. ТУБАНЬ [b]
[a] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [b] Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского

УСЛОВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К МАСТИЧНЫМ ПОКРЫТИЯМ И ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ В КРОВЛЯХ И ПОДЗЕМНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗДАНИЙ

Рассмотрены нормативные требования к мастичным кровельным и гидроизоляционным композиционным материалам, а именно: по водонепроницаемости, водоустойчивости, теплостойкости, трещиностойкости, химической стойкости и механической прочности. Рассмотрен механизм взаимодействия воды и битумно-эмульсионных мастичных материалов. Установлены определяющие внутренние факторы долговечности гидроизоляционного покрытия в условиях постоянного водонасыщения: структура и характер порового пространства гидроизоляционного покрытия и железобетона; вязкость и тип используемого органического вяжущего; химико-минералогический состав минерального наполнителя. Аналитически описаны условия отсутствия растрескивания и отслаивания мастичных покрытий на поверхности раздела «мастика – железобетонная конструкция». Приведены математические зависимости температурных напряжений, возникающих в гидроизоляционном покрытии. Рассмотрены две концепции при оценке деформативности кровли: эластичная или прочная кровля. Установлено, что гидроизоляционный материал, имеющий полное адгезионное сцепление с основанием, должен обладать относительным удлинением не менее 150 %. Для повышения трещиностойкости кровельных и гидроизоляционных покрытий необходимо устраивать трещинопрерывающие прослойки в виде стяжек из высокодеформационных материалов. Рассмотрен механизм термоокислительного старения органических вяжущих в составе гидроизоляционных мастик. Показано, что наиболее эффективным способом обеспечения долговечности кровельных и гидроизоляционных битумно-эмульсионных мастик является комплексная модификация асфальтовяжущих веществ: битумов – термоэластопластами и поверхностная активация минерального порошка также термоэластопластами из углеводородных растворителей.

гидроизоляция, нормативные требования, условия эксплуатации мастичных гидроизоляционных материалов

Гидроизоляция является, как правило, скрытым конструктивным элементом (за исключением гидроизоляции кровель), ремонт которого очень сложен, а при его восстановлении затраты в 2–3 раза превышают первоначальные [1–3]. Из большого многообразия гидроизоляционных материалов (антифильтрационные, антикоррозионные и герметизирующие) асфальтовых, пластмассовых и минеральных наиболее универсальными для устройства вторичных защитных покрытий подземных конструкций и кровель являются мастичные (горячие битумные и битумно-резиновые, холодные на основе разжиженных битумов, битумно-латексные и др.) [4–6]. С точки зрения эффективности из условий пониженной энергоемкости производства и устройства гидроизоляционного слоя, обеспечения экологической безопасности и охраны труда, производительности труда, индустриальности устройства гидроизоляционных слоев и экономичности предпочтение следует отдать битумно-эмульсионным мастикам [1, 3, 4, 7]. Например, на сегодняшний день общепризнано, что наиболее долговечными кровельными и гидроизоляционными материалами являются материалы на основе эластомеров (РКГЭМ) (Карлайл Корп (США), Майнер Раббер и К (Канада), Джапан Голекс Индастри (Япония) и др. [8], которые благодаря высоким физико-механическим свойствам, тепло- и морозостойкости, стойкости к солнечной радиации позволяют заменить многослойные кровли и гидроизоляцию из традиционных битумных материалов типа рубероида на однослойную изоляцию на основе эластомеров. В частности кровельные системы компании «FIRESTONE» с мембраной EPDM

© Н. С. Коннов, А. В. Тубань, 2014

(США) характеризуются следующими показателями качества: масса 1,4 кг/м^2; толщина полотна 1,14 мм; максимальные размеры полотна L×B, 60×15 м; предел прочности на разрыв – 8 Н/мм^2, эластичность – 400 %; температурный интервал работоспособности $T_{ст}$ = –60 °С, $T_р$ = 100 °С; стойкость к УФ – излучению – нет трещин или разрывов после 4 000 часов; стойкость к воздействию озона – 7 дней 100 минут при 40 °С (50 % растяжение); долговечность – 25 лет [9].

В нормативных документах [10–15] сформулированы требования к кровлям из мастичных материалов, армированных стекломатериалами и полимерными сетками, к гидроизоляции сооружений и к гидроизоляционным материалам. В частности в ДСТУ Б.В.2.7-108-2001 [29] битумно-эмульсионные мастики, применяемые для устройства мастичной кровли или гидроизоляции, должны отвечать следующим требованиям: условная прочность, не менее 0,2 МПа; относительное удлинение при разрыве, не менее – 100 %; прочность сцепления с основанием, не менее 0,1 МПа; водопоглощение в течение 24 ч, не более 5 %; гибкость на брусе с диаметром 5 мм, не выше минус 15 °С; кровельные мастики должны быть водонепроницаемыми не менее 72 ч при давлении, не менее 0,001 МПа; гидроизоляционные мастики для подземных сооружений должны быть водонепроницаемыми не менее 10 мин при давлении, не менее 0,03 МПа; теплостойкость кровельных мастик при уклоне кровли 10–25 % должна быть, не менее 75 °С (табл. 1).

Таблица – Требования к гидроизоляционным материалам для капитальных сооружений

Требования	Виды конструкций		
	наземных	подземных	кровли
Водонепроницаемость - напор, м	10	40	1
Водоустойчивость – действие воды:	переменно	постоянно	переменно
$К_в$ через 3 месяца, не менее	0,75	0,8	0,7
$К_в$ по адгезии через 6 месяцев, не менее	0,8	0,9	0,8
Водопоглощение, % по массе, не более	5,0	3,0	7,0
Набухание, % объема, не более	1,0	0,8	1,5
Теплоустойчивость покрытия, °С, не ниже	+60	+40	+70
Температура хрупкости, °С, не выше	–40	–40	–40
Трещиностойкость покрытий, мм при максимальных трещинах монолитных конструкций,	5,0	1,0	3,0
сборных железобетонных конструкций	2,0	0,5	4,0
Растяжимость, см, не менее	100	50	150
Предел прочности, МПа, не менее: при растяжении, разрыве	0,8	0,5	0,3
при сжатии, вдавливании	1,0	1,0	0,5
Химическая стойкость, мг/л: кислотостойкость, pH, не ниже	2,0	5,0	6,0
щелочеслойкость, pH, не более	12,0	12,0	8,0
сульфатостойкость, мг/л, не более	5 000	5 000	100,0
магнезиальная, мг/л, не более	5 000	2 000	1 000
Атмосферостойкость через 500 циклов, $К_а$	0,9–0,7	0,7–0,6	0,95–0,90
Минимальная долговечность, лет	10–40	40–100	10–25

Следует отметить, что кровельные материалы подвергаются кратковременному, а гидроизоляция подземных сооружений длительному действию воды (табл. 1.9) [1]. В то же время материалы в гидроизоляционном слое подземных сооружений работают в более стабильных температурных условиях, а кровельные материалы подвергаются действию температур в широком диапазоне температур, в Украине от минус 40 до 60 °С, в сочетании с действием ультрафиолетового облучения и озона, что приводит к старению органической составляющей композиционных материалов. К гидроизоляционным материалам и конструкциям предъявляется ряд дополнительных требований в зависимости от вида сооружений, для защиты которых они предназначены, и расчетной долговечности этих сооружений, сроков капитальных ремонтов, режима эксплуатации гидроизоляции табл. 1 [1].

Водоустойчивость является важнейшим свойством гидроизоляционного покрытия, определяющим его долговечность. Вода, диффундируя под пленку битума (дипольный момент воды – 1,84 Д, а поверхность наполнителей мастик – гидрофильна), способствует отслаиванию асфальтовяжущего от поверхности аппретируемой поверхности и частичному разрушению. Вода приводит к деградации органических вяжущих, так как способствует пептизации структурных элементов, снижает прочность

межмолекулярных связей, вымывает водорастворимые соединения из органического вяжущего и минеральных материалов, снижает свободную поверхностную энергию композиционного материала. Это облегчает развитие новых поверхностей и приводит к снижению прочности гидроизоляционных материалов [16–19]. Насыщение гидроизоляционного материала водой (водопоглощение свыше 5 %) приводит к потере до 15 % первоначальной прочности, а далее наступает его каскадное разрушение. Основными внутренними факторами, определяющими долговечность гидроизоляционного покрытия в условиях постоянного водонасыщения, являются: структура и характер порового пространства гидроизоляционного покрытия и железобетона; вязкость и тип используемого органического вяжущего; адгезия вяжущего к поверхности изолируемой поверхности и к наполнителям; химико-минералогический состав минерального наполнителя и способность компонентов органических вяжущих образовывать хемосорбционные связи на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный наполнитель», «битумнополимерсерная эмульсионная мастика – гидроизолируемая поверхность».

Важнейшим свойством, определяющим сплошность покрытия, является трещиностойкость гидроизоляционного покрытия.

Известно, что трещиностойкость кровельных и гидроизоляционных покрытий в значительной мере, наряду с их собственной деформативностью, определяется интенсивностью взаимодействия покрытий с основанием. Существует условие отсутствия растрескивания и отслаивания (1.1) [16]:

$$A \succ \delta_у \prec \delta_р, \tag{1.1}$$

где A – адгезия гидроизоляционного материала к поверхности бетонной конструкции, МПа;
$\sigma_у$ – внутреннее усадочное напряжение в покрытии, МПа;
$\sigma_р$ – предел прочности при растяжении материала покрытия, МПа.

Таким образом, чем выше адгезия мастики к изолируемой поверхности и прочность при растяжении материала покрытия, тем выше трещиностойкость.

Анализ выражения (1.1) свидетельствует о сложности определения действительных и предельных внутренних напряжений в покрытии, так как для этого необходимо знать кинетические кривые усадки $\Delta\varepsilon_у$, мгновенный E_1, кратковременный E_2 и высокоэластичный $E_э$ модули упругости, эффективную вязкость η, период релаксации θ, коэффициент Пуассона μ. Так как эти параметры определить весьма сложно при изменяющихся температурно-влажностных и временных условиях эксплуатации, то более целесообразно $\sigma_{пр}$ определить экспериментально.

В работе [20] для битумных покрытий установлена зависимость температур растрескивания от температурных напряжений и толщины пленки (1.2):

$$T_{px} = T_{p0,5} + 9\ell gx + 2,7, \tag{1.2}$$

где T_{px} – температура растрескивания покрытия при толщине пленки x;
$T_{p0,5}$ – температура растрескивания при толщине пленки 0,5 мм.

В то же время внутренние напряжения в гидроизоляционных покрытиях с течением времени изменяются немонотонно [21, 22].

Температурные напряжения, возникающие в гидроизоляционном покрытии, определяются разностью значений коэффициента линейного температурного расширения покрытия и его основания, а также структурно-механическими свойствами гидроизоляционного материала, закономерность деформирования которого как упруго-вязко-пластичного тела имеет общий вид (1.3) [23, 24]:

$$e_t = \frac{\sigma_t}{E_у} + \frac{\sigma_e}{E_э\left(1 - e^{-t/\theta}\right)} + \frac{\left(\sigma_t - \sigma_0\right)^{\beta}}{\eta_0} \cdot te^{-t/\theta}, \tag{1.3}$$

где e_t – относительная деформация от напряжения σ_t;
$E_у$ – модуль упругости материала МПа;
$E_э$ – модуль пластичности, МПа;
θ – время релаксации напряжений, с;
σ_0 – предел текучести или предел длительной прочности, МПа;
β – мера аномальности вязкости для аномально-вязких материалов, какими являются мастики и штукатурки на органических вяжущих;
η_0 – наибольшая структурная вязкость неразрушенной структуры гидроизоляционного материала, Па·с.

При известных структурно-реологических характеристиках и коэффициенте линейного температурного расширения (КЛТР) гидроизоляционного материала можно рассчитать температурные напряжения в покрытии при изменении температуры от T_{max} до T_{min} вследствие разности КЛТР покрытия $L_п$ и основания L_0:

для упруго-хрупкого состояния (1.4):

$$\sigma_t = (L_п - L_0)\cdot(T_{max} - T_{min})\cdot E_y; \quad (1.4)$$

для упруго-высокоэластического (вязкоупругого) состояния при $T_{min} > T_{хр}$ (1.5):

$$\sigma_t = \frac{(L_n - L_0)\,(T_{max} - T_{min})\,E_y E_э\left(1 - e^{-t/\theta}\right)}{E_y + E_э\left(1 - e^{-t/\theta}\right)}. \quad (1.5)$$

Из рассмотрения зависимостей (1.4, 1.5) следует, что температурные напряжения в гидроизоляционном покрытии из-за релаксации напряжений и меньшего значения модуля эластичности резко снижаются, если время t изменения температуры T больше времени релаксации θ [1].

Обычные битумные краски и мастики на битумах строительных, кровельных и дорожных (слабоструктурированные, с содержанием наполнителя до 25 % по массе) нетрещиноустойчивы. При отрицательных температурах покрытие растрескивается на отдельные кластеры, расположенные на расстоянии 5–7 см, поскольку у наполненных битумов $T_{хр}$ не ниже –10 °С (прежде всего с использованием строительных и кровельных битумов).

Среди специалистов рассмотрены две концепции при оценке деформативности кровли: эластичная или прочная кровля [1, 8]. Концепция эластичной кровли исходит из того, что деформации основания кровли (температурные, усадочные и др.) компенсируются за счет эластичности (упругой растяжимости) кровельного слоя, для чего материал, имеющий полное адгезионное сцепление с основанием, должен обладать большим относительным удлинением, которое для существующих конструкций кровли составляет не менее 150 %. Эта величина учитывает в основном местные деформации: раскрытие стыков, усадка швов, трещины в основании, где растяжение кровли происходит при предельно малой ширине трещины (базы растяжения), а относительное удлинение на этом участке может достигать больших значений. Заданная величина относительного удлинения перекрывает возможные местные деформации основания и полностью исключает разрыв эластичного кровельного слоя. При этом предпочтительно, чтобы материал работал в упругой стадии и имел величину остаточного относительного удлинения.

Концепция прочной кровли предполагает, что при деформации основания растягивающие усилия воспринимаются за счет прочности материала кровли, его армирующей основы. В этом случае прочность гидроизоляционного материала на разрыв должна превышать растягивающее напряжение в кровельном слое. Любая конструкция крыши испытывает значительные температурные, статические и динамические деформации, которые концентрируются в слабых местах, где и происходит отрыв от основания кровельного ковра из прочных материалов. Поэтому для устройства гидроизоляционных покрытий следует применять эластичные материалы.

Для полимерных, лакокрасочных и защитно-декоративных покрытий наружных стен, кровель, подземных конструкций существует условие отсутствие растрескивания и отслаивания при обеспечении необходимой температуры в условиях эксплуатации, которое сводится к тому, что адгезионная прочность должна быть выше внутренних усадочных напряжений в покрытии и ниже предела прочности при растяжении материала покрытия (выражение 1.1) [20]. В связи с этим для повышения трещиностойкости кровельных и гидроизоляционных покрытий необходимо устраивать трещинопрерывающие прослойки в виде стяжек из высокодеформируемых материалов [20, 25, 26].

Важной характеристикой гидроизоляционных материалов и прежде всего тех, которые применяются для устройства кровель гражданских и промышленных зданий, подвергающихся кислотным дождям, попеременному замораживанию-оттаиванию, действию высокой температуры, является стабильность (способность противостоять старению), потому что в условиях эксплуатации под действием температуры, кислорода воздуха, солнечной радиации, влаги и других факторов изменяется химический состав и структура пленочного битума.

Доминирующими причинами старения битума является его окислительная полимеризация, а также испарение легкокипящих углеводородов с молекулярной массой менее 400. При термоокислении и фотоокислении происходит превращение масел в смолы, смол в асфальтены, а также деструкция масел с образованием твердых алкановых углеводородов и гетеросоединений. В результате появляются продукты более глубоких превращений – карбены и карбоиды [27, 28].

Процессы необратимого изменения в битумах при старении происходят в три стадии: образование коагуляционной сетки из асфальтенов и надмолекулярных образований смол; развитие местной пространственной сетки из асфальтенов; разрушение сетки из асфальтенов [29].

Установлено, что основные минеральные наполнители плотной структуры (известняковые, доломитовые) замедляют старение битума в результате снижения интенсивности образования в битуме кислородосодержащих соединений, водородных связей и повышения энергии активации термоокислительных процессов в органическом вяжущем [27–31].

В ряде работ приведены обобщенные критерии, характеризующие устойчивость битумосодержащих материалов против действия термоокислительных факторов, например, коэффициент воздуходоступности $К_{ви} = W/\delta$ (где W – водонасыщение образца, % по объему; δ – средняя толщина битумной пленки, мкм). Установлено, что в районах с высокими летними температурами и повышенной радиацией коэффициент воздуходоступности не должен быть более 2.

Предложено уравнение баланса битума, определяемое в процессе эксплуатации [32]. Установлено, что критическая потеря органического вяжущего (22 % по массе от дозированного битума) приводит к тому, что композиционный материал утрачивает упруго-вязкопластические свойства (третья стадия старения битумосодержащего гидроизоляционного покрытия – резко снижается предел прочности при растяжении, растут водонасыщение, набухание, снижаются водо- и морозостойкость).

Каковы же основные тенденции в разработке способов замедления старения битумосодержащих композиционных материалов? Правильный выбор органического вяжущего (использование битумов III структурно-реологического типа), модификация битумов полимерными и комплексными добавками, а наполнителей поверхностно-активными веществами, механоактивация олигомерами, полимерами [33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попченко, С. Н. Гидроизоляция сооружений и зданий [Текст] / С. Н. Попченко. – Л. : Стройиздат, 1981. – 304 с.
2. Яковлева, М. Я. О проблемах гидроизоляции [Текст] / М. Я. Яковлева // Кровельные и гидроизоляционные материалы. – 2005. – № 2. – С. 54–55.
3. Протасов, В. Как обеспечить качество кровли при приемлемых затратах [Текст] / В. Протасов // Кровельные и гидроизоляционные материалы. – 2008. – № 6. – С. 56–57.
4. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты [Текст] / В. В. Патуроев, М. Е. Путляев, И. Б. Уварова [и др.]. – М. : Стройиздат, 1975. – 224 с.
5. Евстигнеева, Ю. А. Мастичные кровельные материалы [Текст] / Ю. А. Евстигнеева // Кровельные и гидроизоляционные материалы. – 2005. – № 2. – С. 22–23.
6. Яковлева, М. Я. О проблемах гидроизоляции [Текст] / М. Я. Яковлева // Кровельные и гидроизоляционные материалы. – 2005. – № 2. – С. 54–55.
7. Лазько, А. Д. Безрулонная гидроизоляция ограждающих конструкций [Текст] / А. Д. Лазько. – М. : Стройиздат, 1965. – 24 с.
8. Спектор, Э. М. Рулонные, кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров [Текст] / Э. М. Спектор. – М. : АСВ, 2003. – 128 с.
9. Браун, Том. Кровельные системы Firestone – долговечность и качество [Текст] / Том Браун, И. Ю. Сухинин // Строительные материалы. – 1998. – № 11. – С. 26–27.
10. РСН 338-85. Проектирование, устройство и эксплуатация индустриальных безрулонных крыш общественных зданий [Текст]. – Срок введения в действие 1 июля 1986 г. – К. : Госстрой УССР, 1985. – 84 с.
11. СНиП 3.04.03-85. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии [Текст]. – Срок введения в действие 1 июля 1986 г. – М. : Госстрой СССР, 1985. – 30 с.
12. ДБН 338-92. Проектирование, устройство и эксплуатация индустриальных безрулонных крыш жилых и общественных зданий [Текст]. – Срок введения в действие 1 июля 1992 г. – М. : Госстрой СССР, 1992. – 29 с.
13. РСН 295-88. Проектирование и устройство кровель и гидроизоляций на основе битумных эмульсионных паст и мастик на твердых эмульгаторах [Текст]. – Срок введения в действие 1 июля 1989 г. – М. : Госстрой СССР, 1989. – 29 с.
14. СНиП II-26-76. Кровли. Нормы проектирования. Часть II, Глава 26 [Текст]. – Срок введения в действие 1 января 1978 г. – М. : Госстрой СССР, 1978. – 24 с.
15. ДСТУ Б В. 2.7-108-2001 (ГОСТ 30693-2000). Мастики покрівельні та гідроізоляційні. Загальні технічні умови [Текст]. – Чинний від 2002-01-01. – К. : Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України, 2001. – 12 с.
16. Руденский, А. В. Исследование водоустойчивости битумоминеральных материалов [Текст] / А. В. Руденский, И. М. Горшков // Труды ГипроДорНИИ. – М., 1973. – Вып. 7. – С. 84–96.
17. Гегелия, Д. И. Закономерности изменения некоторых расчетных параметров асфальтобетона при длительном воздействии воды и знакопеременных температур [Текст] / Д. И. Гегелия // Труды СоюздорНИИ : «Совершенствование технологии строительства асфальтобетонных и других черных покрытий». – М., 1981. – С. 67–76.

18. Жданюк, В. К. Структуроутворення у контактній зоні, як основа формування водостійкості асфальтобетонів [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени доктора техн. наук : спец. 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. К. Жданюк. – Харьков, 2000. – 24 с.
19. Соломатов, В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст] / В. И. Соломатов, В. П. Селяев. – М. : Стройиздат, 1987. – 264 с.
20. Скориков, С. В. Теоретические принципы регулирования трещиностойкости кровельных водоэмульсионных покрытий с учетом качества основания [Текст] / С. В. Скориков, А. Е. Ещенко // Кровельные и изоляционные материалы. – 2008. – № 2. – С. 4.
21. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий [Текст] / А. Д. Яковлев. – Л. : Химия, 1989. – 384 с.
22. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.
23. Виноградов, Г. В. Реология полимеров [Текст] / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 440 с.
24. Трекслер, Р. Н. Реология и реологические модификаторы (за исключением эластомеров): структура и время [Текст] / Р. Н. Трекслер. – М. : Химия, 1974. – 248 с.
25. Глебов, В. Д. Применение пластмасс в гидротехническом строительстве [Текст] / В. Д. Глебов. – М. : Энергия, 1975. – 205 с.
26. Мозговой, В. В. Научные основы обеспечения температурной трещиностойкости асфальтобетонных покрытий [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени доктора техн. наук : спец. 05.22.11 – автомобильные дороги и аэродромы / В. В. Мозговой. – К., 1996. – 41 с.
27. Бахрах, Г. С. Старение асфальтобетонных покрытий и пути его замедления [Текст] / Г. С. Бахрах // Труды ГипроДорНИИ. – М., 1974. – Вып. 9. – С. 84–96.
28. Железко, Е. П. О механизме термоокислительного старения битумоминеральных материалов и факторах, влияющих на их долговечность [Текст] / Е. П. Железко // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1988. – № 9. – С. 60–64.
29. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
30. Базжин, Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона [Текст] : автореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / Л. И. Базжин. – Харьков : ХАДИ, 1974. – 24 с.
31. Прочность и долговечность асфальтобетона [Текст] / Под ред. Б. И. Ладыгина, И. К. Яцевича. – Минск : Наука и техника, 1972. – 360 с.
32. Шестеркин, В. Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 8. – С. 133–136.
33. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.

Получено 27.12.2013

М. С. КОННОВ [a], О. В. ТУБАНЬ [b]

УМОВИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ І ВИМОГИ, ПРЕД'ЯВЛЕНІ ДО МАСТИЧНОГО ПОКРИТТЯ ТА ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У ПОКРІВЛІ ТА ПІДЗЕМНИХ КОНСТРУКЦІЯХ ПРОМИСЛОВИХ БУДІВЕЛЬ

[a] Донбаська національна академія будівництва і архітектури, [b] Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського

Розглянуто нормативні вимоги до мастичних покрівельних та гідроізоляційних композиційних матеріалів, а саме щодо водонепроникності, водостійкості, теплостійкості, тріщиностійкості, хімічної стійкості та механічної міцності. Розглянуто механізм взаємодії води і бітумно-емульсійних мастичних матеріалів. Встановлено визначальні внутрішні фактори довговічності гідроізоляційного покриття в умовах постійного водонасичення: структура і характер порового простору гідроізоляційного покриття та залізобетону; в'язкість і тип використовуваного органічного в'яжучого; хіміко-мінералогічний склад мінерального наповнювача. Аналітично описані умови відсутності розтріскування і відшаровування мастичних покриттів на поверхні розділу «мастика – залізобетонна конструкція». Наведено математичні залежності температурних напружень, що виникають в гідроізоляційному покритті. Розглянуто дві концепції при оцінці деформативності покрівлі: еластична або міцна покрівля. Встановлено, що гідроізоляційний матеріал, що має повне адгезійне зчеплення з основою, повинен володіти відносним подовженням не менше 150 %. Для підвищення тріщиностійкості покрівельних і гідроізоляційних покриттів необхідно влаштовувати трещінопереривчатий прошарок у вигляді стяжок з високодеформаційних матеріалів. Розглянуто механізм термоокислювального старіння органічних в'яжучих в складі гідроізоляційних мастик. Показано, що найбільш ефективним способом забезпечення довговічності покрівельних і гідроізоляційних бітумно-емульсіоних мастик є комплексна модифікація

асфальтов'яжучих речовин: бітумів – термоеластопластами і поверхнева активація мінерального порошку термоеластопластами з вуглеводневих розчинників.
гідроізоляція, нормативні вимоги, умови експлуатації мастичних гідроізоляційних матеріалів

NIKOLYY KONNOV [a], ALEXANDER TUBAN [b]

AND THE OPERATING CONDITIONS THAT APPLY TO THE MASTIC COATING AND HYDRO INSULATION MATERIALS IN ROOFING AND UNDERGROUND STRUCTURES INDUSTRIAL BUILDINGS

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

The regulatory requirements for mastic roofing and hydro insulation composite materials, namely water impermeability, water stability heat resistance, crack resistance, chemical resistance and mechanical strength have been considered. The mechanism of the interaction of water and bitumen emulsion mastic materials has been considered. Internal factors determining hydro insulation coating durability under conditions of water saturation have been determined: the structure and nature of the pore space hydro insulating coating and concrete; viscosity and type of the organic binder, chemical and mineralogical composition of the mineral filler. Conditions for the absence of cracking and peeling mastic coating on the surface of the section «mastic – iron concrete structur» have been described. Mathematical formulas of thermal stresses arising in waterproofing coating have been given. Two concepts when evaluating of the deformation of the roof have been considered: solid or solid roof. It has been established that the hydro- insulating material having a full adhesive bond strength must have an elongation of at least 150 %. To improve crack resistance of roofing and hydro insulation coatings must arrange crack resistance terminating layers in the form of high strain ties materials. The mechanism of thermal oxidative aging of organic binders in the composition of waterproofing mastics has been considered. It has been shown that the most effective way to ensure the longevity of roofing and waterproofing bitumen emulsion mastics is a comprehensive modification of asphalt binders: bitumen – thermo Elastoplast surface activation and mineral powder and thermoplastic elastomers of hydrocarbon solvents.
hydro insulation, regulatory requirements, conditions of use mastic hydro insulation materials

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 бітумно-емульсійних паст і мастик для улаштування гідроізоляції.

Тубань Олександр Вікторович – аспірант кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: вивчення довговічності покрівельних і гідроізоляційних матеріалів.

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 битумно-эмульсионных паст и мастик для устройства гидроизоляции.

Тубань Александр Викторович – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: изучение долговечности кровельных и гидроизоляционных материалов.

Konnov Nikolyy – PhD (Eng.), Associate Professor, Technology and Management in Construction Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective compositions of technologies of production bitumenemulsive pastes and mastics for the device of hydraulic isolation.

Tuban Alexander – post-graduate student, Commodity and Examination of Non Food Goods Department, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky. Scientific interests: study durability of roofing and waterproofing materials.

УДК 691.32:620.1 (06)

В. М. ЛЕВИН, С. В. ШАБЕЛЬНИК
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВАРИАНТ ТЕОРИИ ТЕЧЕНИЯ, ОРИЕНТИРОВАННЫЙ НА ОПИСАНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ БЕТОНА

Проанализированы соотношения теории течения, ориентированные на описание процесса деформирования бетона при использовании изотропной модели упрочнения. Рассмотрены три предельные поверхности различной формы и выполнена оценка влияния этой формы на результат расчета. Показано соответствие предельных поверхностей опытным данным прочности бетона при плоском напряженном состоянии. Расчетные данные сопоставлены с данными экспериментов H. Kupfer'a и А. Н. Бамбуры. В работе рассмотрены простое (двухосное сжатие, сжатие-растяжение) и сложное нагружения (двухосное сжатие). Приведены погрешности аппроксимации опытных данных предложенными соотношениями. Выявлен вариант предельного условия, обеспечивающий достаточно хорошее соответствие расчетных и опытных данных. Дальнейшее развитие модели предполагает уточнение закона упрочнения и требует проведения экспериментов на бетонных образцах в условиях простого и сложного нагружений.

бетон, теория течения, деформации, погрешность, предельная поверхность, верификация, модель деформирования, упрочнение

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Использование деформационной теории пластичности ограничено нагружением, близким к простому. Во многих случаях это не отвечает реальным условиям работы конструкций. Теория течения позволяет учитывать достаточно произвольную траекторию нагружения материала, но сведения о верификации таких моделей для бетона в доступных источниках практически отсутствуют, что и обусловило необходимость проведения этой работы.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

Нелинейность деформирования бетона, начиная с достаточно низкого уровня нагружения, обуславливает постоянное создание и совершенствование имеющихся моделей такого деформирования. Для случая простого нагружения предложены достаточно адекватные модели; прежде всего можно отметить модели Н. И. Карпенко [1], В. И. Корсуна [2], В. М. Круглова [3]; для сложного нагружения рассмотрены только отдельные частные случаи. Построением моделей деформирования бетона, основанных на теории течения, занимались С. Ф. Клованич [4], В. П. Агапов [5], S. S. Hsieh et al [6], J. Lubliner [7], P. Grassl [8] и ряд других авторов. Однако в большинстве доступных источников отсутствует прямое сопоставление расчетных данных с результатами экспериментов на бетонных образцах, особенно для траекторий сложного нагружения, что не позволяет судить о степени адекватности предложенных моделей, основанных на теории течения.

Целью работы является модификация предложения [5], направленная на улучшение качества аппроксимации и расширение области применения модели.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассмотрен вариант теории течения, ориентированный на описание деформирования бетона (В. П. Агапов [5]). Данная модель представляет собой развитие классической теории Прандтля-Рейсса. Она предполагает изотропию материала и наличие функциональной зависимости интенсивности напряжений от накопленной пластической деформации.

© В. М. Левин, С. В. Шабельник, 2014

Предполагается, что связь между приращениями деформаций и напряжений в упругопластической стадии работы может быть записана в виде

$$d\bar{\varepsilon} = C_{ep}^{-1} \cdot d\bar{\sigma}, \tag{1}$$

где C_{ep} – упругопластическая матрица материала,

$$C_{ep} = C - C \cdot \bar{a} \cdot \frac{\bar{a}^T \cdot C}{H' + \bar{a}^T \cdot C \cdot \bar{a}}, \tag{2}$$

C – матрица упругих констант,

$d\bar{\varepsilon} = \left(d\varepsilon_x; d\varepsilon_x; d\gamma_{xy}\right)$, $d\bar{\sigma} = \left(d\sigma_x; d\sigma_x; d\tau_{xy}\right)$, $H' = \dfrac{d\sigma_i}{d\varepsilon_{ip}}$ (определяется из опыта на одноосное сжатие).

Вектор течения $\bar{a}$, входящий в выражение (2), направлен по нормали к поверхности течения:

$$\bar{a} = grad\, f(\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}). \tag{3}$$

Данная модель предполагает изотропию материала; автор описывает поверхность течения с использованием критерия текучести D. R. J. Owen [9]:

$$f(\sigma) = f(I_1, J_2) = (\beta(3J_2) + \alpha I_1)^{1/2} = \sigma_T. \tag{4}$$

Этот критерий хорошо согласуется с опытными данными H. Kupfer [11] для квадранта «сжатие-сжатие» в пространстве главных напряжений, однако описание остальных областей не соответствует опытным данным.

С целью улучшения качества аппроксимации моделью [5] опытных данных в области «сжатие-растяжение» в данном исследовании была рассмотрена возможность замены предельной поверхности (4) на более универсальную. Для анализа были выбраны предельные поверхности S. S. Hsieh, E. G. Ting, W. F. Chen [6] и K. J. Willam [10]. Эти поверхности достаточно хорошо согласуются с опытными данными для всех квадрантов напряженного состояния (рис. 1).

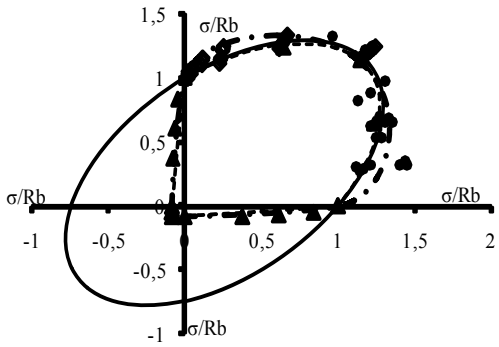


Рисунок 1 – Сопоставление предельных поверхностей с опытными данными:
опытные данные: ▲ – H. Kupfer [11], ◇ – T. C. Y. Liu [12], ● – А. В. Яшин [13];
предельные поверхности: ▬▬ D. R. J. Owen [9], ▬ ▬ S. S. Hsieh [6], ▬ · ▬ K. J. Willam [10].

Функция предельной поверхности S. S. Hsieh [6]:

$$f(\sigma, \tau) = A\frac{J_2}{\tau(\varepsilon_{ip})} + B\sqrt{J_2} + C\sigma_1 + DI_1 - \tau(\varepsilon_{ip}) = 0, \tag{5}$$

где *A, B, C, D* – коэффициенты, характеризующие материал и обеспечивающие инцидентность контрольных точек указанной поверхности.

Функция предельной поверхности K. J. Willam [10]:

$$f\left(\sigma_m, \tau_m, \theta\right) = \sqrt{5} \cdot \tau_m - r = 0, \tag{6}$$

где τ_m – функция от второго инварианта девиатора напряжений:

$$\tau_m = \sqrt{(2/5) \cdot J_2}, \tag{7}$$

r – интерполяционная функция между предельными значениями функций (τ_t, τ_c) образующих меридиональные кривые.

$$r = \frac{2\cdot t_c\cdot\left(\tau_c^2-\tau_t^2\right)\cdot\cos\theta+\tau_c\cdot\left(2\cdot\tau_t-\tau_c\right)\sqrt{4\cdot(\tau_c^2-\tau_t^2)\cdot\cos^2\theta+5\cdot\tau_t^2-4\cdot\tau_t\cdot\tau_c}}{4\cdot\left(\tau_c^2-\tau_t^2\right)\cdot\cos^2\theta+(\tau_c-2\cdot\tau_t)^2}, \tag{8}$$

где τ_t, τ_c – функция меридиональных кривых растяжения и сжатия, соответственно:

$$\tau_t=\sqrt{5}\cdot\tau\cdot\left[a_0+a_1\cdot\left(\frac{\sigma_0}{\tau}\right)+a_2\cdot\left(\frac{\sigma_0}{\tau}\right)^2\right],\ \tau_c=\sqrt{5}\cdot\tau\cdot\left[b_0+b_1\cdot\left(\frac{\sigma_0}{\tau}\right)+b_2\cdot\left(\frac{\sigma_0}{\tau}\right)^2\right]. \tag{9}$$

Коэффициенты $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2$, входящие в (9), обеспечивают попадание контрольных точек на предельную поверхность. Эти точки соответствуют случаям: одноосное сжатие R_c, двухосное равномерное растяжение R_{2p}, трехосное равномерное растяжение R_{3p}, двухосное равномерное сжатие R_{2c}, одноосное растяжениеR_p.

При использовании предельных поверхностей (5) и (6) модель [5] была преобразована нами для случая объемного напряженного состояния. В качестве параметра упрочнения была использована величина $H'=d\tau_i/d\varepsilon_{ip}$, так как в функциях (5) и (6) использовался параметр τ_i. Для определения $H'=f(\varepsilon_{ip})$ используются данные из опыта на одноосное сжатие. Нормаль к поверхности (6) для случая объемного напряженного состояния:

$$\frac{\partial F}{\partial\sigma}=\left(\frac{\partial F}{\partial\sigma_x}\ \frac{\partial F}{\partial\sigma_y}\ \frac{\partial F}{\partial\sigma_z}\ \frac{\partial F}{\partial\tau_{xy}}\ \frac{\partial F}{\partial\tau_{yz}}\ \frac{\partial F}{\partial\tau_{xz}}\right)^T=J\cdot\left(\frac{\partial F}{\partial\tau_m}\ \frac{\partial F}{\partial\tau_c}\ \frac{\partial F}{\partial\tau_t}\ \frac{\partial F}{\partial\theta}\right)^T, \tag{10}$$

где J – матрица Якоби размером 4×6.

На рисунках 2, 3, 4 приведено сопоставление теоретических кривых, полученных при использовании описанных выше предельных поверхностей с опытными данными.

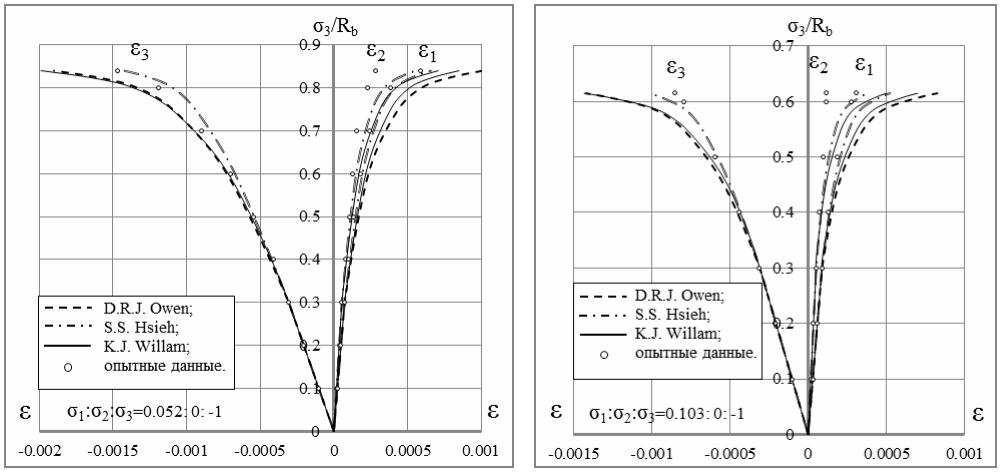


Рисунок 2 – Сопоставление теоретических кривых σ – ε с опытными данными H. Kupfer [11] в области сжатия-растяжения.

Среднеквадратичные погрешности аппроксимации опытных данных в зависимости от использованной предельной поверхности приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

Применение более адекватных предельных поверхностей в качестве критерия текучести (либо для построения поверхности нагружения) существенно снижает погрешность расчетных кривых деформирования материала. Использование выражений (5) и (6) привело к снижению погрешности аппроксимации опытных данных как для области двухосного сжатия, так и для области сжатия-растяжения. Для качественного описания деформирования бетона при различных видах напряженного состояния рассматриваемая модель нуждается в дальнейшей модификации, например уточнении закона упрочнения.

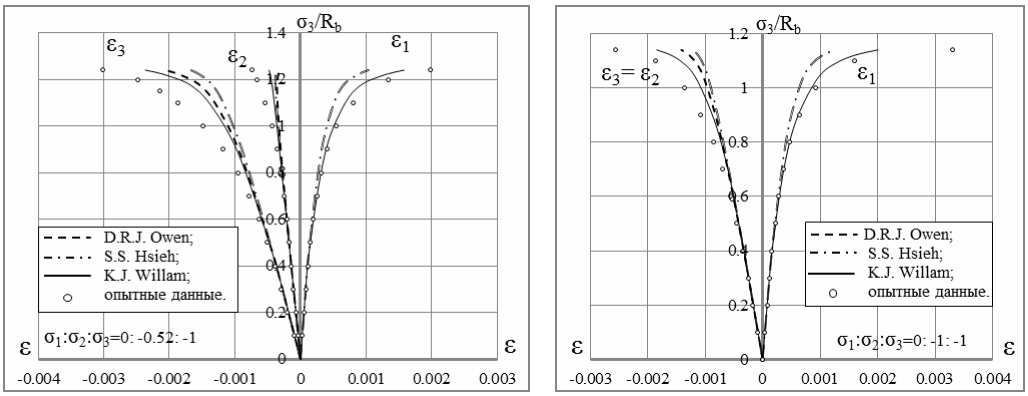


Рисунок 3 – Сопоставление теоретических кривых σ – ε с опытными данными H. Kupfer [11] в области сжатия.

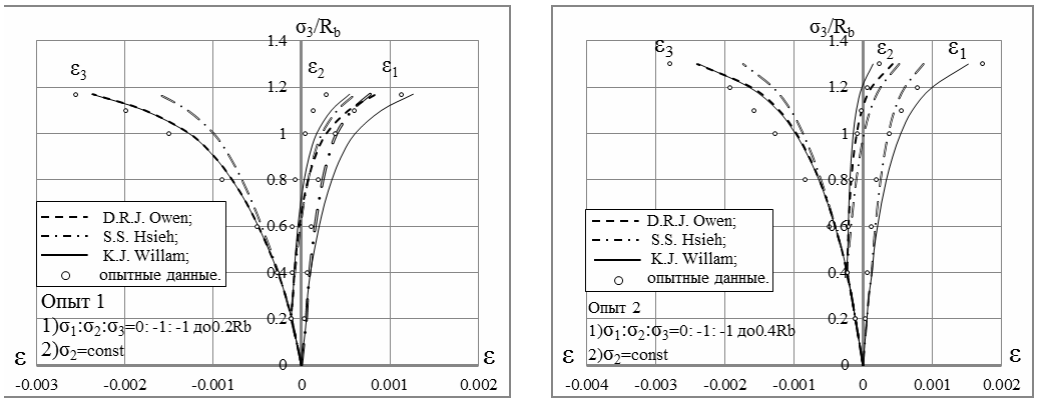


Рисунок 4 – Сопоставление теоретических кривых σ – ε с опытными данными А. Н. Бамбуры [14] при сложном нагружении.

Таблица – Соответствие теоретических кривых «напряжения-деформации» экспериментальным данным

Траектория σ_1; σ_2; σ_3	Среднеквадратичная относительная погрешность, %								
	Поверхность D. R. J. Owen			Поверхность S. S. Hsieh, et. al.			Поверхность K. J. Willam		
	ε_1	ε_2	ε_3	ε_1	ε_2	ε_3	ε_1	ε_2	ε_3
0,052; 0; –1; [11]	28,5	–	6,4	6,6	25,3	3,8	18,6	41,9	5,8
0,103; 0; –1; [11]	42,2	–	14,9	15,4	52,7	4,1	30,5	78,6	9,7
0; –0,52; –1; [11]	–	18,9	17,1	20,5	16,9	21,3	8,3	13,2	19,6
0; –1; –1; [11]	–	17,5	17,5	18,2	20,4	20,4	6,5	13,4	13,4
Опыт 1 (рис. 4) [14]	–	274	8,9	51,9	230	22	71,9	162,3	10
Опыт 2 (рис. 4) [14]	–	42,1	16,8	64,9	195,1	23,5	77,2	104,1	20,7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпенко, Н. И. Общие модели механики железобетона [Текст] / Н. И. Карпенко. – М. : Стройиздат, 1996. – 416 с.
2. Корсун, В. И. Напряженно-деформированное состояние железобетонных конструкций в условиях температурных воздействий [Текст] / В. И. Корсун. – Макеевка : ДонГАСА, 2004. – 153 с.
3. Круглов, В. М. Основные физические соотношения для бетона в плоском напряженном состоянии [Текст] / В. М. Круглов, А. И. Козачевский // Сопротивление материалов и теория сооружений. – К. : Будівельник, 1989. – Вып. 55. – С. 71–77.
4. Клованич, С. Ф. Метод конечных элементов в механике железобетона / С. Ф. Клованич, И. Н. Мироненко. – Одесса: [б. и.], 2007. – 111 с.
5. Агапов, В. П. Метод конечных элементов в статике, динамике и устойчивости конструкций [Текст] / В. П. Агапов. – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 248 с.

6. Hsieh, S. S. A plastic-fracture model for concrete [Текст] / S. S. Hsieh, E. C. Ting, W. F. Chen // Solid Structures. – 1982. – Vol. 18, No 3. – P. 181–197.
7. A plastic-damage model for concrete [Текст] / J. Lubliner, J. Oliver, S. Oller, E. Onate // Solid Structures. – 1989. – Vol. 25, No 3. – P. 299–326.
8. Grassl, P. Concrete in compression: a plasticity theory with a novel hardening law [Текст] / P. Grassl, K. Lundern, K. Gyltoft // Solid Structures. – 2002. – Vol. 39. – P. 5205–5223.
9. Owen, D. R. J. Finite element analysis of reinforced and prestressed concrete structures including thermal loading [Текст] / D. R. J. Owen, J. A. Figyeiras, F. Damjanic // Computer methods in applied mechanics and engeneiiring. – 1983. – Vol. 41. – P. 323–366.
10. Willam, K. J. Constitutive model for the triaxial behavior of concrete [Текст] / K. J. Willam, E. P. Warnke // Int. Assoc. Bridge. Struct. Eng. Proc. – 1974. – V. 19. – P. 1–31.
11. Kupfer, H. Das Verhalten des Betons unter zweiachsiger Beanspruchung [Текст] / H. Kupfer // Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universitat. – Dresden, 1968. – Helt 6. – S. 1515–1523.
12. Liu, T. C. Y. Stress-Strain Response of Concrete in Uniaxial and Biaxial Compression [Текст] / N. C. Y. Liu, A. H. Nilson, F. O. Slate // ACI Journal. – 1972. – N 5. – P. 291–295.
13. Яшин, А. В. Критерии прочности и деформирования бетона при простом нагружении для различных видов напряженного состояния [Текст] / А. В. Яшин // Расчет и конструирование железобетонных конструкций / под ред. А. А. Гвоздева. – М. : НИИЖБ, 1977. – С. 48–57.
14. Бамбура, А. Н. Экспериментальное исследование закономерности деформирования бетона при двухосном сжатии [Текст] / А. Н. Бамбура, А. И. Давиденко // Строительные конструкции. – К., 1989. – Вып. 44. – С. 95–100.

Получено 08.02.2014

В. М. ЛЕВІН, С. В. ШАБЕЛЬНИК

ВАРІАНТ ТЕОРІЇ ТЕЧІЇ, ОРІЄНТОВАНИЙ НА ОПИС ДЕФОРМУВАННЯ БЕТОНУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Проаналізовано співвідношення теорії течії, орієнтовані на опис процесу деформування бетону при використанні ізотропної моделі зміцнення. Розглянуто три граничні поверхні різної форми і виконана оцінка впливу цієї форми на результат розрахунку. Показано відповідність граничних поверхонь експериментальним даним міцності бетону при плоскому напруженому стані. Розрахункові дані зіставлені з даними експериментів H. Kupfer'a і А. Н. Бамбури. У роботі розглянуті просте (двовісний стиск, стиск з розтягом) і складне навантаження (двовісний стиск). Наведено похибки апроксимації дослідних даних запропонованими співвідношеннями. Виявлено варіант граничної умови, що забезпечує досить хорошу відповідність розрахункових і дослідних даних. Подальший розвиток моделі передбачає уточнення закону зміцнення і вимагає проведення експериментів на бетонних зразках в умовах простого та складного навантажень.

бетон, теорія течії, деформації, похибка, гранична поверхня, верифікація, модель деформування, зміцнення

VICTOR LEVIN, SERGEY SHABELNIK

VERSION OF THE FLOW THEORY, ORIENTED ON DESCRIPTION OF CONCRETE DEFORMATION

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The relations of the flow theory oriented to description of the deformation process of concrete at application of the isotropic model of hardening have been analyzed. Three ultimate surfaces of various shapes have been considered and the effect estimation of the shape to the results of calculation have been made. The accordance of failure surfaces to experimental data of concrete strength in plane stress state have been shown. The calculated data have been compared with experimental data of H. Kupfer and A. Bambura. The simple (biaxial compression, compression-tension) and complex loading (biaxial compression) have been considered in the paper. The approximation errors of experimental data by suggested relations have been presented in the paper. The boundary condition version providing a sufficiently good correspondence of the calculated and experimental data has been detected. The subsequent progress of the model further development of the model assumes improvement of the law of reinforcement and demands execution of experiments on the concrete specimens in conditions of simple and combined loadings.

concrete, the flow theory, strains, error, failure surface, verification, model of deformation, hardening

Левін Віктор Матвійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри вищої і прикладної математики та інформатики Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: механіка деформованого твердого тіла, чисельні методи у МДТТ; розрахунок просторових конструкцій з армованого пружнов'язкопластичного матеріалу.

Шабельник Сергій В'ячеславович – аспірант кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: застосування теорії течії для опису деформівних властивостей бетону; наукові основи методів оцінки технічного стану та проектування залізобетонних конструкцій.

Левин Виктор Матвеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: механика деформируемого твердого тела; численные методы в МДТТ; расчет пространственных конструкций из армированного упруговязкопластического материала.

Шабельник Сергей Вячеславович – аспирант кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: применение теории течения для описания деформативных свойств бетона; научные основы методов оценки технического состояния и проектирования железобетонных конструкций.

Levin Victor – DSc (Eng.), Professor, the Head of the Higher and Applied Mathematics and Computer Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: mechanics of a deformable firm body; numerical methods in mechanics of a deformable firm body; design of three dimensional structures made of reinforced elastoviscoplastic material.

Shabelnik Sergey – post-graduate student, Reinforced Concrete Constructions Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: application of the flow theory for description of deformation properties of concrete. Scientific basis of estimation methods of the technical state and reinforced concrete constructions design.

УДК 666.974.2

Т. П. КИЦЕНКО
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ОКСИДОВ НА ОГНЕУПОРНОСТЬ И ПОКАЗАТЕЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ ПОД НАГРУЗКОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Приведены результаты исследований влияния содержания оксидов-плавней на огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой алюмосиликатных огнеупорных вяжущих на основе жидкого стекла с различным содержанием глинозема. Установлено, что с повышением содержания Al_2O_3 зависимость огнеупорности и температуры деформации под нагрузкой от количества Na_2O уменьшается. Введение Na_2O в количестве 2 % практически не снижает огневые свойства составов с 90–95 % Al_2O_3.

алюмосиликатные огнеупорные вяжущие, жидкое стекло, огнеупорность, температура деформации под нагрузкой

Алюмосиликатные материалы – превалирующий вид огнеупоров. Их доля в общем объеме производства в различных странах колеблется от 40 до 70 % [1–3].

Роль вяжущего в огнеупорных бетонах сводится к обеспечению прочностных свойств, необходимых для транспортирования, монтажа и первого разогрева после твердения и сушки. Вяжущее в огнеупорных бетонах содержит, как правило, инородные по отношению к заполнителю оксиды, которые образуют с ними легкоплавкие эвтектики и снижают термомеханические свойства бетона по сравнению со свойствами заполнителей. Поэтому одним из основных направлений современной технологии огнеупорных бетонов является разработка низко- и сверхнизкоцементных бетонов [1, 4, 5].

В качестве вяжущего для алюмосиликатных огнеупорных бетонов в США, Западной Европе, Японии используют в основном высокоглиноземистые цементы, которые характеризуются сверхтонким помолом, содержат 80–92 % Al_2O_3 и 8–20 % CaO, вследствие чего отличаются высокой дороговизной.

В 60–70-е годы XX столетия благодаря научным исследованиям К. Д. Некрасова, А. П. Тарасовой и др. [6, 7] широкую известность и применение получили жаростойкие бетоны на основе натриевого жидкого стекла. Обусловлено это высокими жаростойкими свойствами и тем, что доля стоимости жидкого стекла в себестоимости жаростойких бетонов по сравнению с другими вяжущими одна из самых низких [6]. Кроме того, достоинствами бетона на жидком стекле являются быстрое твердение, высокие адгезионные свойства, химическая и термическая стойкость. Для них характерна незначительная потеря прочности после дегидратации по сравнению, например, с бетоном на традиционных гидравлических вяжущих – портландском и глиноземистом цементах [6]. Недостатком жидкостекольных бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки) содержат 0,5–5,0 % плавней.

В Донбасской национальной академии строительства и архитектуры разработаны жидкостекольные вяжущие композиции с отвердителями, не являющимися плавнями по отношению к алюмосиликатным наполнителям и заполнителям. Термомеханические свойства алюмосиликатных материалов напрямую зависят как от содержания плавней, так и определяющего оксида – Al_2O_3.

Цель исследований – определить влияние содержания оксида-плавня (Na_2O) на огнеупорность и температуру деформации под нагрузкой алюмосиликатных вяжущих композиций на основе жидкого стекла с различным содержанием глинозема.

Для изготовления вяжущих композиций использовались тонкомолотый шамот марки ШКН-2 (ТУУ 322-7-00190503-083-97); шамотно-каолиновая пыль с электрофильтров вращающихся печей Владимировского огнеупорного завода (Донецкая обл.), полученная при обжиге обжига шамота

© Т. П. Киценко, 2014

марки ШКВ-1 (ТУУ 322-7-00190503-083-97); муллито-корундовый шамот Часовоярского огнеупорного комбината из брикетов для получения изделий по ТУ 14-8-555-87. Материалы размалывались до тонкости помола, соответствующей проходу через сито 0,08 мм 90–95 %.

Для затворения вяжущих смесей использовали стекло натриевое жидкое (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем $M_s = SiO_2 / Na_2O = 2,9$. Изменение силикатного модуля жидкого стекла осуществляли с учетом данных [8] добавлением соответствующего количества раствора гидроксида натрия (ГОСТ 2263-79*).

Огневые свойства вяжущих испытывали по стандартным методикам.

На температуру падения пироскопа при определении огнеупорности, температуру и скорость деформации образцов под нагрузкой существенное влияние оказывает вязкость образовавшегося расплава [9]. При малом количестве и большой вязкости расплава огнеупорность может даже превышать температуру плавления материала [10]. Кроме того, на показатели температуры деформации под нагрузкой существенное влияние оказывает также структура и количество кристаллической фазы. По мере роста ее содержания между отдельными кристаллами возникают связи, способствующие повышению температуры размягчения материала [9].

В обычном шамоте небольшое количество муллитовой кристаллической фазы составляет 40–60 %. Такое же количество стекла (расплава) и зачаточное состояние кристаллов муллита [9] приводит к разобщенности кристаллических образований. Постепенное размягчение прослоек аморфного вещества, разделяющих кристаллические образования, и определяет ту или иную степень деформации шамота при нагреве.

Средняя плотность алюмосиликатных бетонов на прокаленное вещество колеблется от 1 950–2 050 кг/м^3 при использовании рядовых шамотных заполнителей и наполнителей, до 2 850–3 050 кг/м^3 для аналогичных корундовых материалов. При использовании, например, одномодульного жидкого стекла плотностью 1,3 г/см^3 и концентрацией около 25 % [6] ввод в бетон Na_2O составит 0,95–1,80 %. При расходе вяжущего и микронаполнителей, включая и тонкозернистую часть мелкого заполнителя (подраздел 1.3), в пределах 500–800 кг/м^3 бетона содержание щелочного оксида в связке увеличится до 2,5–6,0 %. Поэтому для определения влияния определяющих оксидов на огневые свойства алюмосиликатов были приняты композиции, расчетный состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Расчетное содержание определяющих оксидов и оксидов-плавней в исследованных алюмосиликатных композициях

К-во Na_2O, %	Количество плавней сырья ($Fe_2O_3 + RO + R_2O$) для композиций с содержанием Al_2O_3, %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1,73	1,96	1,58	1,28	1,03	0,79	0,54	0,42
2	1,65	1,72	1,51	1,23	0,98	0,73	0,49	0,36
4	1,61	1,67	1,42	1,21	0,93	0,68	0,44	0,31
6	1,60	1,61	1,36	1,11	0,87	0,62	0,37	–

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что введение 2 % щелочного оксида практически не сказывается на снижении огнеупорности. При содержании 3–50 % глинозема огнеупорность алюмосиликатных композиций снижается на 10–15 °С или 5,0–7,5 °С на один процент щелочного оксида.

Таблица 2 – Зависимость огнеупорности алюмосиликатных композиций от содержания определяющих оксидов

К-во Na_2O, %	Огнеупорность, °С, при содержании Al_2O_3, %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 715	1 770	1 820	1 850	1 870	1 880	1 960	2 000
2	1 700	1 760	1 810	1 845	1 850	1 875	1 960	2 000
4	1 660	1 720	1 770	1 790	1 845	1 870	1 950	1 995
6	1 610	1 680	1 710	1 780	1 825	1 860	1 945	–

При дальнейшем увеличении введенного Na_2O до 4 и 6 % снижение огнеупорности возрастает тем больше, чем больше вводится щелочи. По сравнению с исходными сырьевыми смесями при введении 4 и 6 % Na_2O огнеупорность падает соответственно на 50–55 и 85–105 °С. В указанном интервале содержания глинозема, с увеличением его количества, происходит практически прямопропорциональный

рост огнеупорности композиций, а влияние количества щелочи на снижение огнеупорности сокращается незначительно.

При переходе к композициям с 60–80 % глинозема рост огнеупорности и ее зависимость от содержания щелочного плавня заметно сокращаются. Введение плавня в количестве до 2, 4 и 6 % снижает огнеупорность соответственно на 2,5; 2,5–10,0 и 3,3–12,0 °С на каждый процент Na_2O. Это снижение тем меньше, чем выше содержание глинозема. Тенденция к выравниванию огнеупорности и уменьшению влияния содержания щелочного плавня на огнеупорность корундовых составов еще более усиливается. Введение 2 % Na_2O в композиции с 90–95 % Al_2O_3 не изменяет их огнеупорность. Увеличение содержания плавня до 6 % снижает огнеупорность всего на 5–15 °С.

Результаты исследования влияния определяющих оксидов на температуру начала и 40%-ной деформации, приведенные в табл. 3 и 4, показывают, что эти показатели согласуются с данными по огнеупорности только при введении до 2 % щелочного оксида.

Таблица 3 – Зависимость температуры начала деформации от содержания определяющих оксидов

К-во Na_2O, %	Температура начала деформации, °С, при содержании Al_2O_3, %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 460	1 490	1 530	1 560	1 610	1 620	1 675	1 720
2	1 370	1 405	1 500	1 550	1 600	1 550	1 650	1 700
4	1 360	1 300	1 360	1 440	1 230	1 450	1 465	1 640
6	1 160	1 250	1 260	1 350	1 160	1 350	1 370	–

Таблица 4 – Зависимость температуры 40%-ной деформации от содержания определяющих оксидов

К-во Na_2O, %	Температура 40%-ной деформации, °С, при содержании Al_2O_3, %							
	30	40	50	60	70	80	90	95
0	1 500	1 600	1 680	1 760	1 820	1 850	1 900	1 920
2	1 450	1 530	1 620	1 750	1 770	1 820	1 860	1 870
4	1 400	1 420	1 510	1 700	1 550	1 730	1 760	1 800
6	1 250	1 330	1 390	1 575	1 450	1 650	1 700	–

При этом с увеличением содержания Al_2O_3 флюсующее воздействие Na_2O ослабевает. Так, если для композиций с 30 и 40 % глинозема введение 2 % Na_2O влечет снижение температуры начала деформации соответственно на 90 и 85 °С, то в составах с 60 и 70 % глинозема – на 10 °С. Исключение составляют композиции, переходящие из поля кристаллизации муллита в поле кристаллизации корунда. Этот переход, как известно, сопровождается полным переводом кремнезема в расплав и существенным увеличением содержания последнего в результате нагрева до температур выше эвтектических точек. К таким переходным относятся составы, содержащие: 2 % Na_2O и 80 % Al_2O_3; 4–6 % Na_2O и 70 % Al_2O_3. Переход к этим составам от композиций, содержащих 60–70 % Al_2O_3, сопровождается существенным снижением прироста огнеупорности и падением показателей температуры деформации под нагрузкой по сравнению с предыдущими и последующими составами.

Характер влияния содержания Na_2O и Al_2O_3 на температуру 40%-ной деформации примерно аналогичен, хотя абсолютные величины снижения температуры с увеличением содержания щелочи заметно понижаются.

Таким образом, установлено, что введение до 2 % щелочного оксида снижает огневые свойства алюмосиликатных композиций незначительно. При дальнейшем увеличении введенного Na_2O до 4 и 6 % снижение этих свойств для композиций с 30–50 % Al_2O_3 возрастает тем больше, чем больше вводится щелочи. С повышением содержания Al_2O_3 зависимость огнеупорности и температуры деформации под нагрузкой от количества Na_2O уменьшается. Введение Na_2O в количестве 2 % практически не снижает огневые свойства составов с 90–95 % Al_2O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельрод, Л. М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали [Текст] / Л. М. Аксельрод // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 8. – С. 35–41.
2. Кононов, В. А. Производство огнеупорных материалов в России и перспективы его развития. Часть I. Структура и сырьевая база огнеупорных предприятий [Текст] / В. А. Кононов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 12. – С. 30–41.

3. Совершенствование ассортимента огнеупоров [Текст] / Д. И. Гавриш, А. К. Карлит, Г. А. Гильштейн и др. // Огнеупоры. – 1977. – № 11. – С. 2–7.
4. Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны [Текст] / Ю. Е. Пивинский. – Белгород : БелГТАСМ, 1996. – 148 с.
5. Пивинский, Ю. Е. Новые огнеупорные бетоны и вяжущие системы – основополагающее направление в разработке, производстве и применении огнеупоров в XXI веке. Часть I. Тенденции развития, вяжущие системы [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 2. – С. 4–13.
6. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на жидком стекле с различными добавками [Текст] / К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова // Жаростойкие бетоны. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 125–138.
7. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе [Текст] / А. П. Тарасова. – М. : Стройиздат, 1982. – 132 с.
8. Григорьев, П. Н. Растворимое стекло [Текст] / П. Н. Григорьев, В. И. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1987. – 96 с.
9. Полубояринов, Д. Н. Влияние некоторых плавней на температуру деформации под нагрузкой при высоких температурах алюмосиликатных огнеупорных материалов [Текст] / Д. Н. Полубояринов, Г. П. Калига // Огнеупоры. – 1952. – № 12. – С. 543–551.
10. Будников, П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках [Текст] / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. – М. : Металлургиздат, 1971. – 192 с.

Получено 08.01.2014

Т. П. КІЦЕНКО

ВПЛИВ ВИЗНАЧАЛЬНИХ ОКСИДІВ НА ВОГНЕТРИВКІСТЬ І ПОКАЗНИКИ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕФОРМАЦІЇ ПІД НАВАНТАЖЕННЯМ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ РІДКОСКЛЯНИХ В'ЯЖУЧИХ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Наведено результати досліджень впливу вмісту оксидів-плавнів на вогнетривкість і температуру деформації під навантаженням алюмосилікатних вогнетривких в'яжучих на основі рідкого скла з різним вмістом глинозему. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Al_2O_3 залежність вогнетривкості і температури деформації під навантаженням від кількості Na_2O зменшується. Введення Na_2O у кількості 2 % практично не знижує вогневі властивості складів з 90–95 % Al_2O_3.

алюмосилікатні вогнетривкі в'яжучі , рідке скло, вогнетривкість, температура деформації під навантаженням

TATYANA KITSENKO

EFFECT OF DETERMINING OXIDE FIREPROOF AND OUTSIDE TEMPERATURE DEFORMATION UNDER LOAD ALUMINOSILICATE ZHIDKOSTEKOLNOM BINDING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Results on the effect of content-fluxing oxides on fire resistance and temperature deformation under load aluminosilicate refractory binders based on liquid glass with different alumina content. Found that with increasing Al_2O_3 content and temperature dependence of the fire resistance of deformation under load decreases the amount of Na_2O. Introduction Na_2O in an amount of 2 % does not substantially reduce the fire properties of the compositions with 90–95 % Al_2O_3.

aluminosilicate refractory binders, liquid glass, fire resistance, temperature deformation under load

Кіценко Тетяна Петрівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.

Киценко Татьяна Петровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Kitsenko Tatyana – PhD (Eng.), Associate Professor, Technology of Building Constructs, Articles and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant binders and concretes.

УДК 621

КИМ ЕН ДАР [a], Б. П. ГОРДИЕВИЧ [b], В. И. КОВАЛЕВ [c], С. М. ЦУРАК [b]
[a] Украинская инженерно-педагогическая академия, [b] ЗАО «Южноуральская межрегиональная электротехническая компания», [c] Донбасский государственный педагогический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕКИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ИЗОЛЯТОРОВ

Установлено, что инородные микровключения с проводящими или слабопроводящими свойствами, а также микротрещины или полуоткрытые воздушные поры, способные сорбировать влагу, являются наиболее существенными дефектами в стекле, влияющими на электрическую прочность высоковольтных изоляторов. Даны рекомендации по контролю технологических параметров с целью минимизации таких дефектов.

высоковольтный стеклянный изолятор, технология, электрическая прочность, проводящие инородные микровключения, полуоткрытые микропоры

ВВЕДЕНИЕ

Анализ причин выхода из нормальной работы высоковольтных изоляторов в электрических сетях является чрезвычайно сложной задачей. Это связано с тем, что в первичных материалах энергосистем в большинстве случаев содержатся элементы субъективного подхода в определении возможных факторов, вызвавших повреждения изоляторов [1]. Тем не менее, в качестве основных причин раннего отказа изоляторов из закаленного стекла на линиях электропередачи рассматриваются так называемое саморазрушение и электрический пробой стеклодетали. В процессе закалки происходит не только упрочнение изоляционной детали, но и закладываются очаги опасных перенапряжений, которые могут инициировать самопроизвольное разрушение диэлектрика. Для снижения вероятности попадания изоляторов с такими дефектами в эксплуатацию их изоляционные детали подвергаются термическим воздействиям (как положительным, так и отрицательным).

Исследование центров разрушения изоляционных деталей при этих испытаниях показали наличие в них различного рода инородных включений, приводящих к искажению закалочных напряжений в стекле. Многолетняя практика как отечественная, так и зарубежная [2, 3] свидетельствует о наличии достаточно тесной корреляции между отказом изоляторов и интенсивностью атмосферных и коммутационных перенапряжений в электрических сетях. В связи с этим в новой редакции МЭК60383-2 предусматривается обязательное дополнительное электрическое испытание изоляторов импульсным напряжением с крутым фронтом волны. Вместе с тем статистика выходного контроля производителей изоляторов свидетельствует, что проблемы, связанные с неудовлетворительной электрической прочностью, спорадически возникают.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА СТЕКЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ

Ранее было рассмотрено влияние параметров и различного рода дефектов, определяющих качество изоляционной детали стеклянных изоляторов, на их электрическую прочность [4]. К ним относятся однородность стекломассы, равномерность закалочных напряжений, наличие грубых поверхностных дефектов, таких как: воздушные пузыри, сколы, складки, кованость, след от отреза ножниц, посечки, инородные включения [ГОСТ 18328].

Испытанию подвергались модели изоляторов, укомплектованные из изоляционных деталей класса 120 и 160 кН, взятых из одних и тех же выборок, но подвергнутых различным условиям и режимам термообработки: А – закаленные на заводе-изготовителе; В – отожженные в условиях лаборатории;

© Ким Ен Дар, Б. П. Гордиевич, В. И. Ковалев, С. М. Цурак, 2014

С – повторно закаленные в условиях лаборатории по технологии, существенно отличной от применяемой изготовителем. Результаты испытания показали, что закалочные напряжения в поверхностном слое стекла не оказывают значимого влияния на его электрическую прочность как при воздействии импульсного напряжения (таблица 1), так и при воздействии переменного напряжения промышленной частоты (таблица 2).

Таблица 1 – Результаты испытаний импульсным напряжением изоляторов с различной термообработкой изоляционной детали

Особенность термообработки	Кол-во испытанных /кол-во пробитых изоляторов	
	Изолятор, 120 кН	Изолятор, 160 кН
А	10/4	10/0
Б	12/4	10/0
В	10/3	10/0

Таблица 2 – Результаты испытаний напряжением промышленной частоты изоляторов с различной термообработкой изоляционной деталей

Напряжение пробоя, кВ					
Особенность термообработки					
А		Б		В	
Изолятор 120 кН	Изолятор 160 кН	Изолятор 120 кН	Изолятор 160 кН	Изолятор 120 кН	Изолятор 160 кН
170*	170*	170*	170*	136 + 170*	170*
170*	170*	170*	170*	170*	170*
149+	170*	170*	170*	170*	170*
170*	170*	128+	170*	170*	170*
170*	170*	170*	170*	155+	170*
136+	170*	140+	170*	142+	170*
139+	170*	170*	170*	170*	170*
170*	170*	170*	170*	170*	170*
170*	170*	122+	170*	146+	170*
128+	170*	170*	170*	170*	170*
170*	170*	130+	170*	170*	170*

+ – пробой в головке
* – изолятор не пробился

Неоднородность диэлектрика обусловлена недостаточной гомогенизацией стекломассы в процессе варки. Влияние этого фактора исследовались на образцах из щелочного стекла, используемого на изоляторных заводах. Образцы представляли собой плоские диски диаметром (200±10) мм, толщиной (10±2) мм и сферическим углублением в центре. Толщина наиболее тонкой части стекла составляла (6±1) мм. Сравнивались две группы образцов с допустимой (1,8 °С) и недопустимой (6,8 °С) степенью однородности стекла. Для испытаний отбирались образцы без видимых дефектов в стекле в области углубления. Углубление образцов заполнялось цементно-песчаной связкой, и при испытании связка присоединялась к высоковольтному электроду.

С противоположной стороны на стекло наклеивалась алюминиевая фольга диаметром 40 мм. К ней присоединялся заземленный электрод такого же диаметра. Испытания показали высокую устойчивость образцов, существенно отличающихся по степени однородности стекла. Из 40 испытанных ни один образец не был пробит при импульсном воздействии с крутизной фронта 2 500 кВ/мкс и при приложении напряжения 100–110 кВ промышленной частоты, по величине близкой величине напряжения перекрытия образцов в испытательной среде.

Проведенные испытания показали, что реальная удельная электрическая прочность щелочного стекла при напряжении промышленной частоты превышает, по крайней мере, 220 кВ/см, что значительно превышает напряженность поля в диэлектрике изолятора при нормированном напряжении.

В то же время прямая зависимость результатов испытания изоляторов от характерных видимых дефектов в стекле (скол стекла, газовые включения (пузыри), посечки, следы от отреза ножниц, кованость, складки) не наблюдалась. Исключение составляли дефекты стекла в виде инородных твердых включений. Установлено, что в случае дислокации этих дефектов в головной части стеклодетали, достаточно вероятны повреждения изоляторов при напряжениях, ниже нормированных. Следуя

[4], из упомянутых дефектов наибольший интерес представляют инородные включения в стекле, другими, упомянутыми выше, дефектами стекла, в условиях выполненных нами исследований, можно пренебречь.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВРЕЖДЕНИЯ ИЗОЛЯТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Известные гипотезы и теории электрического пробоя можно разделить на две группы:

– базирующиеся на механическом начале пробоя диэлектрика;

– имеющие в качестве критерия пробоя рассматривают стадию нарушения электрической прочности.

Как известно, по Гриффитсу [5] зависимость предельной прочности твердого тела $\sigma_{пр}$, на поверхности которого имеются микротрещины глубиной λ т механических характеристик материала, имеет вид:

$$\sigma_{пр} = \sqrt{\frac{8\nu M}{\pi\lambda(1+\mu)}}, \qquad (1)$$

где M, μ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно;
ν – коэффициент поверхностного натяжения.

Диэлектрик, находящийся в электрическом поле E, испытывает давление, определяемое формулой [6, 7]:

$$\rho = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{2} E^2, \qquad (2)$$

где ε, ε_0 – диэлектрическая проницаемость диэлектрика;
$\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

Полагая, $\sigma_{пр} = \rho$, получаем соотношение для первичной оценки критической напряженности поля, при которой возможен разрыв стекла под действием электрического поля:

$$E_{кр} = \sqrt{\frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}\sqrt{\frac{8\nu M}{\pi\lambda(1+\mu)}}}, \qquad (3)$$

Подставляя в (3) усредненные значения параметров отожженного стекла: ν = 510–9 Дж/м^2; $M = 7{,}5 \cdot 10^{10}$ Па; $\mu = 0{,}3$; $\lambda = 20 \div 30 \cdot 10^{-6}$ м, получим:

$$E_{кр} \sim 1 \cdot 10^6 \text{ кВ/см}, \qquad (4)$$

что достаточно близко к значению теоретической прочности твердых диэлектриков.

Для достижения такой напряженности поля в бездефектном изоляторе потребовалось бы приложить к изолятору, например, при испытании напряжением промышленной частоты, порядка 700 кВ действующего значения. Но в случае, если в приповерхностном слое имеются проводящие или слабопроводящие микровключения, то, как и в [4], они могут выполнять функцию локальных усилителей напряженности поля в стекле.

На рис. 1 приведены результаты численных исследований электрического поля в окрестности инородных включений в приповерхностном слое стекла для случая, когда они вытянуты вдоль силовых линий поля в головке стеклодетали. Приведенные графические зависимости усиления локального поля проявляются явно, если включения обладают электропроводящим свойством. Максимальное усиление имеет место при удельном сопротивлении $\rho_{вкл} \le 1 \cdot 10^4$ Ом·м, и в первом приближении эту величину можно оценить по известной геометрии инородного тела, исходя из эмпирической формулы:

$$K_{Ем} = 1 + (h/r)^{0,95}, \qquad (5)$$

где h, r – длина и радиус включения соответственно, в мм.

Таким образом, существует вероятность того, что максимальная напряженность поля E_M в локальных точках в диэлектрике изолятора при относительно невысоких напряжениях может превысить критическое значение (4). Абсолютная величина E_M зависит от характеристики включения, а также от места его расположения. Наиболее напряженными участками в стеклодетали являются области края головки стержня и торца шапки изолятора. Следовательно, наибольшую опасность представляют включения, расположенные вблизи этих участков головки изоляционной детали.

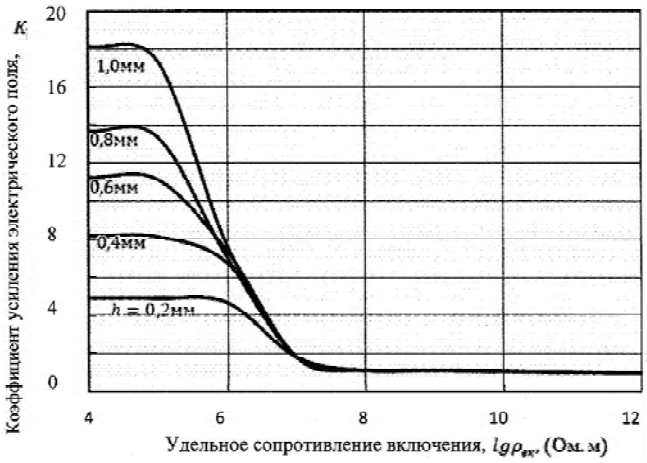


Рисунок 1 – Кратность усиления поля в стекле в окрестности включения (радиус включения, r = 0,05 мм).

Инородные включения на внутренней и на внешней поверхностях головки изоляционной детали могут возникать в процессе формирования стеклянного изделия. Источниками электропроводящих загрязнений могут быть углесодержащие смазочные материалы, используемые при прессовке стеклодеталей. Кроме того, формующий элемент может внести собственное загрязнение в поверхностный слой стекла.

На фотографии рис. 2 запечатлен фрагмент стекла с характерными следами отложения продукта горения смазочного материала. В центральный участок литьевой формы, в котором формируется головка стеклодетали, перед падением стекломассы впрыскивают ацетилен, продукты горения которого выполняют функцию смазки. Можно предположить, что в момент падения стекломассы часть смазочного материала – сажа вытесняется наружу с большой скоростью и может образовать кольцевую канавку на поверхности стеклодетали вдоль сопряжения головка – тарелка. Такой дефект на поверхности стекла идентифицируется согласно ГОСТ18328 как складка, и глубина канавки может достигать нескольких сотен микрон. Не исключено, что продукты горения ацетилена в отдельных точках могут внедриться в тело стекла еще глубже, таким образом создавая дополнительные очаги локальной напряженности. Как показывают испытания, такого рода дефекты могут существенно увеличить вероятность пробоя изоляторов при напряжениях меньших, чем нормированное значение.

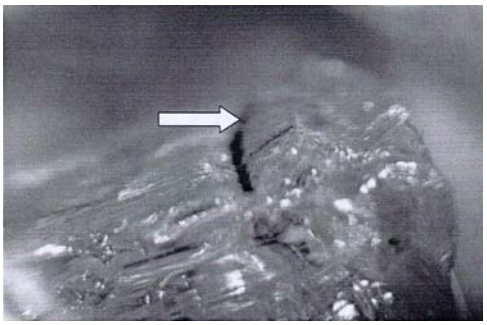


Рисунок 2 – Сажеобразное отложение в канавке-складке на стекле в районе сопряжения головка – тарелка.

Что касается механизма разрушения стеклянных изоляторов, то под воздействием высокого электрического поля, по-видимому, не столько имеет место разрыв стекла избыточным давлением (2), а сколько развитие локальных разрядных процессов в стекле, оканчивающихся электрическим пробоем. Такое предположение основывается на том обстоятельстве, что в выполненных нами исследованиях не было установлено сколько-нибудь весомых отличий в электрической прочности закаленных и отожженных стекол. Современная (в большей степени, качественная), теория пробоя [8] рассматривает электрический пробой как процесс возникновения и роста нитевидных структур (дендритов), обладающих высокой проводимостью и температурой (рис. 3).

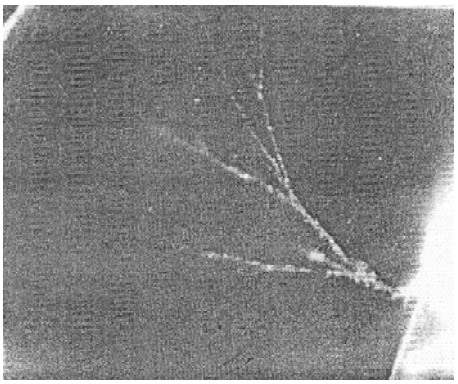


Рисунок 3 – Следы неполного пробоя в отожженном стекле.

Ток, проходящий через дендрит на этапе роста относительно не велик, соответственно температура газа в дендрите также не высока. Но после того, как дендрит пересечет диэлектрик, по образовавшемуся мостику проходит большой ток, что сопровождается нагреванием и расширением канала, приводящими к образованию макротрещин, к полному разрушению изолятора.

ВЫВОДЫ

Основываясь на результатах выполненных исследований, можно дать следующие рекомендации по стабилизации электрической прочности высоковольтных изоляторов:

– минимизировать возможность образования в приповерхностном слое стекла, в особенности на внутренней стороне головки изоляционной детали, а также на внешней поверхности сопряжения головка-тарелка микродефектов, приводящих к возникновению локальных областей с повышенной напряженностью электрического поля;

– к наиболее опасным дефектам, по нашему мнению, относятся инородные микровключения, обладающие проводящими или слабопроводящими свойствами, а также микротрещины или полуоткрытые воздушные поры, способные сорбировать влагу;

– источниками электропроводящих загрязнений могут быть углесодержащие смазочные материалы, используемые при прессовке стеклодеталей. При избыточном количестве продукты горения смазки могут способствовать образованию на поверхности микроуглублений, например, в виде складок, и конденсироваться в них. Не исключено, что электропроводящие загрязнения могут также проникнуть в приповерхностный слой стекла;

– образование микротрещин кроется в самой природе стекла и обусловливается его физико-механическими свойствами, но более глубокие трещины, именно на внутренней поверхности головки стеклодетали, скорее всего, могут зарождаться во время прессовки детали с пониженной температурой, формующей детали;

– для минимизации областей электрически напряженных очагов необходимо исключить технологически образованных им дефектов на поверхности стекла в головной части стеклодеталей и ее окрестности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин, Э. А. Показатели надежности изоляторов на ВЛ СВН [Текст] / Э. А. Тюрин // Электрические станции. – 1995. – № 4. – С. 29–34.
2. Эдельман, В. Н. Надежность воздушных линий электропередачи 35–750 кВ [Текст] / В. Н. Эдельман. – М. : Информэнергия, 1983. – 52 с.
3. Aro, M. On factors affecting the reproducibility of impuls voltage puncture test on insulators in air [Текст] / M. Aro, J. Huhdanmaki, M. Kokkonen // SAHKO Electricity and Electronics 61. – 1988. – 6. – P. 36–41.
4. Ким, Ен Дар Исследование устойчивости стеклянных изоляторов к воздействию высокого напряжения [Текст] / Ен Дар Ким // Энергетика и электрификация. – 1996. – № 3. – С. 40–42.
5. Разрушение [Текст] : Пер. с англ. Т. 4. / Под ред. Г. Либовиц. – М. : Машиностроение, 1977. – 400 с.
6. Вершинин, Ю. Н. Электрический пробой твердых диэлектриков [Текст] / Ю. Н. Вершинин. – Новосибирск : Наука, 1968. – 211 с.
7. Сканави, Г. Н. Физика диэлектриков [Текст] / Г. Н. Сканави. – М. : Физмат, 1958. – 907 с.

8. Arbab, M. Growth of electrical trees in solid insulation [Текст] / M. Arbab, D. W. Auckland // IEEE Proc. – 1989. – 136, № 2. – P. 73–78.

Получено 09.01.2014

КІМ ЄН ДАР [a], Б. П. ГОРДІЄВИЧ [b], В. І. КОВАЛЬОВ [c], С. М. ЦУРАК [b]

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ЕЛЕКТРИЧНУ МІЦНІСТЬ ВИСОКОВОЛЬТНИХ СКЛЯНИХ ІЗОЛЯТОРІВ

[a] Українська інженерно-педагогічна академія, [b] ЗАТ «Південноуральська міжрегіональна електротехнічна компанія», [c] Донбаський державний педагогічний університет

Встановлено, що чужорідні мікровключення з тими, що проводять або слабко-провідними властивостями, а також мікротріщини або напіввідкриті повітряні пори здатні сорбувати вологу, є найбільш суттєвими дефектами в склі, що впливають на електричну міцність високовольтних ізоляторів. Дані рекомендації по контролю технологічних параметрів з метою мінімізації таких вад.

високовольтний скляний ізолятор, технологія, електрична міцність, провідні чужорідні мікровключення, напіввідкриті мікропори

KIM EN DAR [a], BOGUSLAV GORDIEVICH [b], VOLODIMIR KOVALEV [c], SVETLANA ZURAK [b]

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE DIELECTRIC STRENGTH OF THE HIGH-VOLTAGE GLASS INSULATORS

[a] Ukrainian Engineer-Pedagogical Academy, [b] LTD «South Ural Interregional Electrical Engineering Company», [c] Donbas State Pedagogical University

Foreign micro inclusions with conducting or low-conducting properties, as well as micro-cracks or semi-open air pores that can absorb moisture are the most significant defects in the glass, affecting the electrical strength of high-voltage insulators have been determined. Recommendations for the control of process parameters in order to minimize such defects have been given.

high-voltage glass insulator, technology, electric durability, on the electrical conductive foreign micro inclusions, semi-open air pores

Кім Єн Дар – доктор технічних наук, професор кафедри загально-інженерних дисциплін Української інженерно-педагогічної академії. Наукові інтереси: електрофізика, техніка високої напруги, високовольтна ізоляція.

Гордієвич Богуслав Павлович – генеральний директор ЗАТ «Південноуральська міжрегіональна електротехнічна компанія». Наукові інтереси: високовольтна лінійна ізоляція.

Ковальов Володимир Іванович – кандидат технічних наук, доцент кафедри математики Донбаського державного педагогічного університету. Наукові інтереси: фізика твердих тел.

Цурак Світлана Михайлівна – старший викладач кафедри електромеханічних систем Української інженерно-педагогічної академії. Наукові інтереси: високовольтна лінійна ізоляція.

Ким Ен Дар – доктор технических наук, профессор кафедры общеинженерных дисциплин Украинской инженерно-педагогической академии. Научные интересы: электрофизика, техника высоких напряжений, высоковольтная изоляция.

Гордиевич Богуслав Павлович – генеральный директор ЗАО «Южноуральская межрегиональная электротехническая компания». Научные интересы: высоковольтная линейная изоляция.

Ковалев Владимир Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры математики Донбасского государственного педагогического университета. Научный интерес: физика твердых тел.

Цурак Светлана Михайловна – старший преподаватель кафедры электромеханические системы Украинской инженерно-педагогической академии. Научные интересы: высоковольтная линейная изоляция.

Kim En Dar – DSc (Eng.), Professor, General Engineering Disciplines Department, the Ukrainian Engineer-Pedagogical Academy. Scientific interests: electro physics, high-voltage technique, high-voltage isolation.

Gordievich Boguslav – general director of LTD «South Ural Interregional Electrical Engineering Company». Scientific interests: high-voltage isolation.

Kovalev Volodimir – PhD (Eng.), Associate Professor, Mathematics Department, Donbas State Pedagogical University. Scientific interest: solids physics.

Zurak Svetlana – senior teacher, Electro Mechanics Systems Department, Ukrainian Engineer-Pedagogical Academy. Scientific interests: high-voltage linear isolation.

УДК 624.012.4: 539.4

В. И. КОРСУН, А. В. НЕДОРЕЗОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ БЕТОНА ПРИ НЕОДНООСНОМ СЖАТИИ

Представлен анализ основных методик нагружения и измерения деформаций, применяемых в испытаниях бетона при неодноосных напряженных состояниях. Изложены основные составляющие разработанной специалистами ДонНАСА методики испытаний образцов-кубов на двух- и трехосное сжатие. Экспериментально обоснованы основные конструкции антифрикционных прокладок, рекомендуемых для применения при испытаниях бетонов низкой, средней и высокой прочности. Сформированы критерии выбора конструкции антифрикционных прокладок и рекомендации относительно способов измерения деформаций. Показано, что наиболее простыми в изготовлении и позволяющими достаточно эффективно снижать трение на границах контакта опытного образца и нагружающих жестких штампов являются многослойные прокладки из слоев медной или алюминиевой фольги, чередующихся с графитовой смазкой. Для измерения деформаций бетона при неодноосном сжатии рекомендуется применение тензорезисторов и индикаторов часового типа. Высокая чувствительность тензорезисторов к локальным деформациям на поверхностях образцов бетона является причиной искажений результатов измерения деформаций при уровнях нагружения выше 0,8 от разрушающего значения. Теоретический анализ напряженно-деформированного состояния опытных образцов-кубов средствами вычислительного комплекса «ANSYS» при нагружении жесткими штампами с устранением и без устранения контактного трения свидетельствует о формировании зон концентрации напряжений и поперечных деформаций, расположенных симметрично направлению нагружения.

бетоны, способы нагружения, измерение деформаций, устранение трения, критерии, объемное напряженно-деформированное состояние

Развитие методов расчета конструкций, базирующихся на учете работы материалов в общем случае объемного напряженного состояния, в значительной степени сдерживается отсутствием достаточного количества достоверных экспериментальных данных о процессах деформирования и разрушения бетона при сложных напряженных состояниях. Опытные данные ряда исследователей [1–4, 6–11, 13, 16–27] при сопоставимых программах нагружения имеют порой существенные расхождения вследствие методических различий в проведении испытаний образцов бетона.

Основными факторами, существенно влияющими на результаты экспериментальных исследований, являются:

– форма и размеры опытных образцов;

– способ передачи сжимающих или растягивающих усилий на образец;

– способ устранения трения на границах контакта опытных образцов с нагружающими устройствами;

– способ измерения деформаций бетона в условиях частичной или полной недоступности граней опытных образцов, закрытых элементами нагружающих устройств;

– программа неодноосного нагружения – простое (пропорциональное) или сложное (непропорциональное).

В большинстве исследований использовались образцы следующих типов:

– кубы с ребром 100 мм [18, 21, 22, 27] и 150 мм [8, 13, 10];

– призмы размерами 150×150×600 мм [1, 2, 24], 150×150×454 мм [13], 70×70×280 мм и 100×100×400 мм [11];

– цилиндры диаметром 70, 80, 100, 140, 150 мм высотой соответственно 140, 160, 200, 280, 600 мм [3, 11, 17, 23, 26];

© В. И. Корсун, А. В. Недорезов, 2014

– пластины размерами 127×127×13 мм [25], 200×200×50 мм [24], 400×400×96 мм [1, 2] и 550×400×100 мм [8];

– плоские образцы крестообразной формы размерами 400×400×96 мм с выемками по углам размерами 100×100 мм [2].

Применение образцов-цилиндров с равномерным боковым (радиальным) обжатием ограничивает область изучаемых видов напряженного состояния исключением случаев неравномерного двух- и трехосного сжатия.

Известные методики испытаний бетона при неодноосном сжатии предполагают применение условно мягкого или условно жесткого способа передачи нагрузки на образец, каждый из которых требует соответствующего способа измерения деформаций.

В исследованиях [1, 2, 8, 10, 13, 18, 21, 22, 27] реализован жесткий способ передачи давления на грани образцов с помощью жестких стальных штампов. К достоинствам жесткого способа передачи давления относятся обеспечение равномерного поля деформаций бетона в нагружаемом направлении и возможность передачи больших сжимающих напряжений вплоть до разрушения образца. К недостаткам жесткого способа относятся необходимость устранения трения на границе контакта «опытный образец – жесткий штамп», а также необходимость центрирования образца относительно физического центра тяжести, что при неодноосных испытаниях существенно усложнено.

При мягком способе нагружения создание давления на гранях образцов осуществляется посредством передачи давления рабочей жидкости, создаваемого в замкнутой гидростатической системе.

К достоинствам мягкого способа передачи давления относятся обеспечение равномерного давления на нагружаемых поверхностях образца и отсутствие необходимости в устранении контактного трения. Основным недостатком мягкого способа нагружения является невозможность создания равномерного поля деформаций в направлениях нагружения вследствие высокой чувствительности конструкций передающих давление мембран к местным неровностям поверхностей и местным неплотностям структуры в виде микротрещин, капилляров и пор. Это, по мнению ряда исследователей [2, 11], и является основной причиной снижения прочности бетона в сравнении с результатами при нагружении жесткими штампами при сопоставимых видах напряженных состояний. Дополнительным недостатком мягкого способа нагружения могут быть ограничения в величинах прикладываемых сжимающих напряжений, определяемые конструкциями гибких мембран в случаях применения образцов в форме кубов и призм.

Применяются различные системы измерения линейных деформаций образцов бетона в условиях неодноосных напряженных состояний: датчики индукционного типа и индикаторы часового типа, закрепляемые на специальных выносных рамках [1, 2, 8, 10, 17, 18, 21, 22, 23, 26, 27], тензорезисторы, наклеиваемые на поверхности образцов [1, 2, 3, 13, 17, 18, 21, 23, 26, 27], а также специальные лазерные устройства [22]. В части исследований для повышения точности результатов использовано одновременно нескольких систем измерения деформаций. Для крепления индукционных датчиков и приборов механического действия необходимы специальные конструкции с выносными элементами за пределы конструкций нагружающих устройств.

Тензорезисторы чувствительны к локальным деформациям и к трещинообразованию на поверхности бетона в стадии, близкой к разрушению, что вносит дополнительные погрешности в измеряемые величины.

При нагружении бетонных образцов жесткими штампами большое влияние на результаты испытаний оказывают силы трения между стальными плитами и бетонным образцом, которые сдерживают деформации материала образца в поперечном направлении, обусловливая возникновение в бетоне неоднородного объемного напряженного состояния.

При неодноосных испытаниях образцов бетона исследователями применялись два основных способа устранения влияния контактного трения: стальные штампы из отдельных стерженьков (штампы типа «щетки») [20, 21, 27] и антифрикционные прокладки [1, 2, 8, 10, 18, 22, 24]. Конструкции первого типа технически сложны в исполнении и подвержены повреждениям при высоких уровнях нагружения. Антифрикционные прокладки представляют собой, как правило, многослойные конструкции из материалов с механическими характеристиками, близкими к характеристикам бетона, или из материалов с низким коэффициентом трения. Детально принципы подбора антифрикционных прокладок рассмотрены в работе [4].

В разработанной специалистами ДонНАСА [8] методике испытания образцов-кубов на двух- и трехосное сжатие учтены все усложняющие факторы влияния, охарактеризованные выше. Способ передачи давления принят жесткий с устранением трения слоистыми прокладками из 5–6 слоев медной

или алюминиевой фольги с прослойками из графитовой смазки [7, 8]. Прокладки такой конструкции применимы также и для испытаний в условиях повышенных и отрицательных температур [7]. Конструкции специально разработанных нагружающих штампов обеспечивают размещение в их внутренних полостях подвижных рамок для крепления измерительных приборов – индикаторов часового типа МИГ-1. Конструкции рамок опираются непосредственно на грани бетонного образца. Для исключения контакта рамок с нагружающими штампами во внутренних полостях предусмотрены достаточные конструктивные зазоры.

Выбор конструкции антифрикционных прокладок осуществляется с применением следующих критериев оценки достоверности полученных результатов:

1. Примерное равенство значений прочности образцов разных форм – кубов, призм, пластин и др. при принятом способе устранения трения.

2. Примерное равенство поперечных деформаций бетона в различных уровнях по высоте образца в условиях осевого сжатия.

Первым критерием констатируется, что прочность бетона есть характеристика материала и не должна зависеть от формы и размеров опытных образцов. Выполнение второго критерия характеризует создание в образце однородного деформированного состояния, при котором силы контактного трения не оказывают сдерживающего влияния на поперечные деформации образца.

Конструкции разработанных в работах [7, 8] слоистых антифрикционных прокладок из фольги и графита применены для бетонов средней прочности классов В30÷В40. Подбор их конструкции осуществлен с использованием первого из двух вышеприведенных критериев. Пробные испытания образцов-кубов из бетона класса В80 показал недостаточную эффективность прокладок разработанной в работе [8] конструкции. Напряжения, создаваемые в бетоне кубов, концентрировалось ближе к центру контактной зоны, что приводило к расколу образцов по ориентированной вертикально магистральной трещине на ранних стадиях нагружения при напряжениях порядка $\eta \approx 0{,}3 \cdot R_b$. Эти результаты показали необходимость подбора конструкций антифрикционных прокладок для образцов бетона более широкого диапазона классов по прочности от В20 до В90.

При подборе составов антифрикционных прокладок с целью обеспечения однородного напряженного и деформированного состояния бетона в направлениях нагружения решались две основные задачи: обеспечение равномерной передачи давления на образец от жесткого штампа и снижение контактного трения на границе контакта «жесткий штамп – образец». Тестирование антифрикционных прокладок осуществлялось в условиях осевого сжатия образцов-кубов размерами 150×150×150 мм путем сопоставления значений их прочности и деформаций с соответствующими значениями на образцах-призмах размерами 150×150×600 мм, испытанных по стандартной методике [5]. Исследования выполнены для бетонов классов по прочности В25, В40 и В80. Составы бетонов представлены в работах [9, 14, 15].

В испытаниях приняты следующие конструкции антифрикционных прокладок.

1. Конструкция № 1 (КАП-1) состоит из четырнадцати слоев алюминиевой фольги (два наружных слоя толщиной δ = 0,15 мм, двенадцать внутренних слоев толщиной δ = 9 мкм), чередующихся со слоями графитовой смазки из порошкообразного графита марки ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74), пропитанного маслом И-40 и перемешанного до пастообразного состояния. Соединение слоев – прошивкой нитью по периметру с последующим обжатием нагрузкой 1 000÷1 200 кН под прессом. Толщина прокладки после обжатия – около δ = 1,25 мм.

2. Конструкция № 2 (КАП-2) состоит из слоя жесткой резины, толщиной 1,35 мм, разрезанной на квадраты размером 10×10 мм, которые приклеивались с помощью клея на слой алюминиевой фольги толщиной δ = 0,15 мм.

3. Конструкция № 3 (КАП-3) представляет собой слой цементно-эпоксидного компаунда состава Ц:Эп = 1:2, наносимого в жидком состоянии на грани образца и выдерживаемого до полного отверждения.

4. Конструкция № 4 (КАП-4) состоит из листа цветного металла с характеристиками механических свойств, приближенными к характеристикам бетона. Испытаны три варианта прокладок данного типа:

КАП-4.1 – из листа магния марки МА8 толщиной 2 мм;

КАП-4.2 – из листа дюралюминия марки АМГ2Н толщиной 3 мм;

КАП-4.3 – из листа латуни марки Л63 толщиной 2 мм.

Наиболее лучшие результаты для рассмотренных вариантов прокладки типа КАП-4 получены при использовании их в разрезанном состоянии и совместно с прокладкой КАП-1. Соответственно

классам бетонов наиболее эффективными являются следующие комбинации антифрикционных прокладок:

КАП-4.1 + КАП-1 – для бетонов класса В25;

КАП-4.2 + КАП-1 – для бетонов класса В40;

КАП-4.3 + КАП-1 – для бетонов класса В80.

Близкие результаты получены и при использовании прокладки одного типа КАП-1, которая и рекомендуется для применения как основная и универсальная в условиях двух- и трехосного сжатия. Прокладки типов КАП-2 и КАП-3 показали приемлемые результаты только для бетонов невысокой прочности (класса В25).

Для анализа напряженно-деформированного состояния бетонного образца-куба при испытаниях на одноосное сжатие выполнено моделирование средствами программного комплекса «ANSYS» (версия 14.5). Разработано две расчетные модели, включающие бетонный образец размерами 150×150×150 мм, нагружающие штампы размерами 150×150×150 мм и плиты пресса размерами 500×500×150 мм. Отличия между моделями заключались в конструкциях нагружающих штампов. В первой модели размеры штампа в зоне контакта совпадали с размерами поперечного сечения бетонного образца, а во второй модели штамп выполнен с уменьшенными на величину конструктивных зазоров размерами сечения в зоне контакта, равными 145×145 мм. Конструкция штампа по второй модели соответствует конструкции, использованной в экспериментах при испытаниях образцов-кубов на трехосное сжатие. Общий вид расчетных моделей представлен на рис. 1.

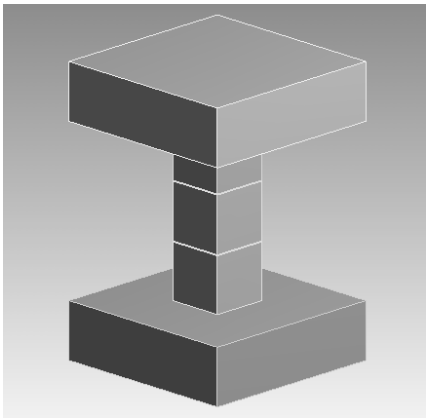


Рисунок 1 – Общий вид расчетной модели.

При моделировании приняты следующие характеристики материалов: плита пресса – абсолютно жесткое недеформируемое тело; нагружающие штампы – из стали с модулем упругости $E_s = 2 \cdot 10^5$ МПа и с коэффициентом поперечных деформаций $\mu = 0{,}3$; бетонный образец – из бетона класса по прочности В25 с начальным модулем упругости $E_b = 30 \cdot 10^3$ МПа и коэффициентом поперечных деформаций $\mu = 0{,}18$.

В зонах контакта были приняты следующие коэффициенты трения: «плита пресса – нагружающий штамп» $\mu = 0{,}8$, «нагружающий штамп – бетонный образец» $\mu = 0$ при моделировании полного устранения трения и $\mu = 0{,}3$ при моделировании трения в контактной зоне. Для каждой из моделей выполнены две группы расчетов: с устранением (расчеты 1а и 2а) и без устранения контактного трения (расчеты 1б и 2б).

Представленные на рис. 2 и рис. 3 результаты расчетов свидетельствуют, что в случае полного устранения трения между образцом и нагружающим штампом моделируется симметричное, близкое к равномерному поле продольных и поперечных деформаций. Несущественные расхождения в значениях поперечных деформаций на рис. 2, б связаны с накоплением некоторой погрешности при итерационном методе расчета. В случае полного устранения контактного трения и при уменьшении размеров поперечного сечения передающих нагрузку штампов (модель № 2) наблюдается концентрация нормальных напряжений в бетоне под наружными границами штампов и соответствующая концентрация деформаций (рис. 3), что и объясняет наблюдающиеся в экспериментах отслоения наружных слоев бетона в виде лещадок по периметру образца-куба.

В случаях учета контактного трения (расчеты 1б и 2б) отмеченные выше показатели неоднородности напряженно-деформированного состояния по объему образцов-кубов проявляются более явно.

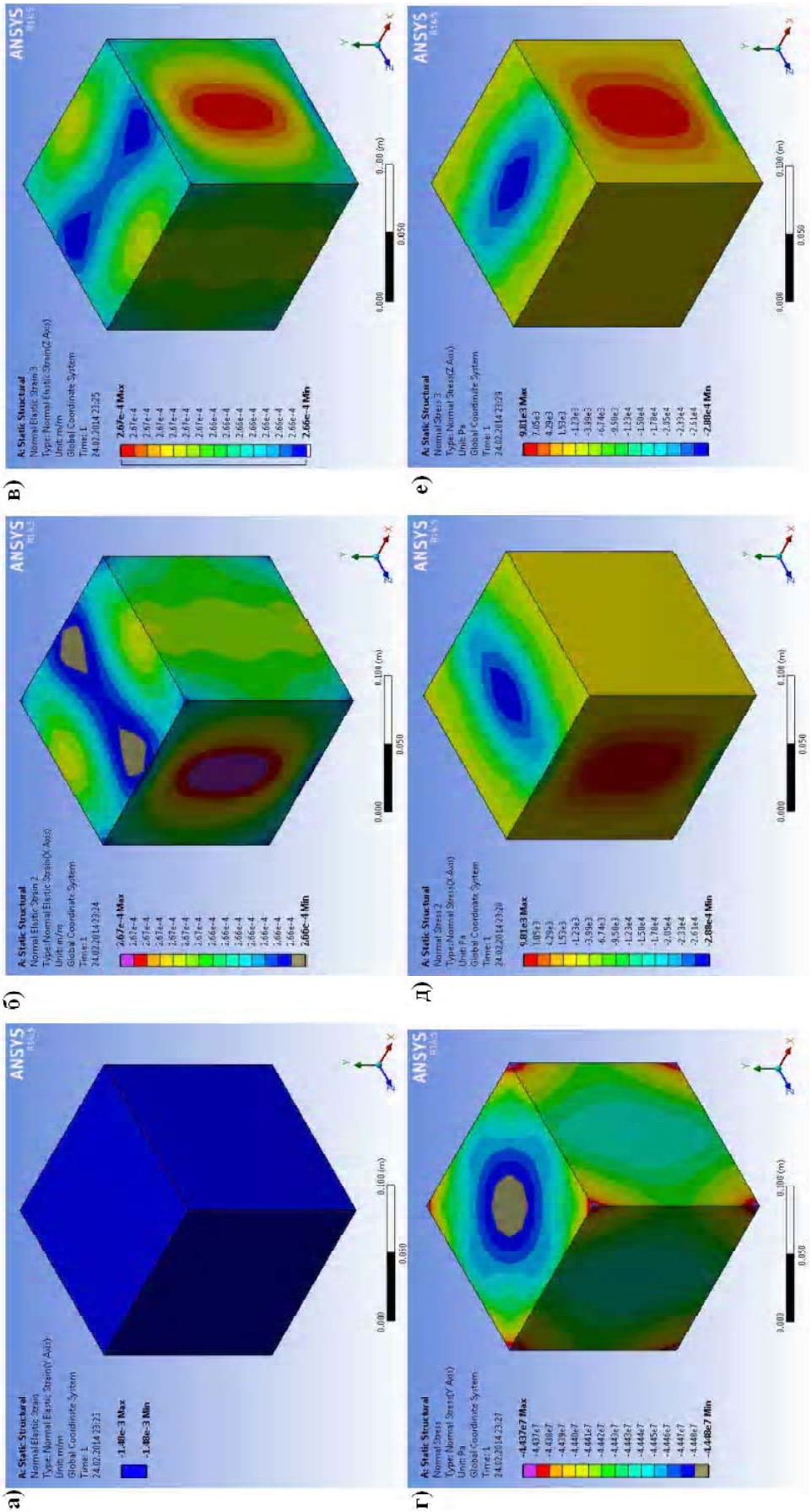


Рисунок 2 – Расчет 1 а: деформации продольные ε_y (а) и поперечные ε_x, ε_z (б, в) в модели № 1 при осевом сжатии вдоль оси «*Y*»; г, д, е – соответствующие нормальные напряжения вдоль осей «*Y*», «*X*» и «*Z*».

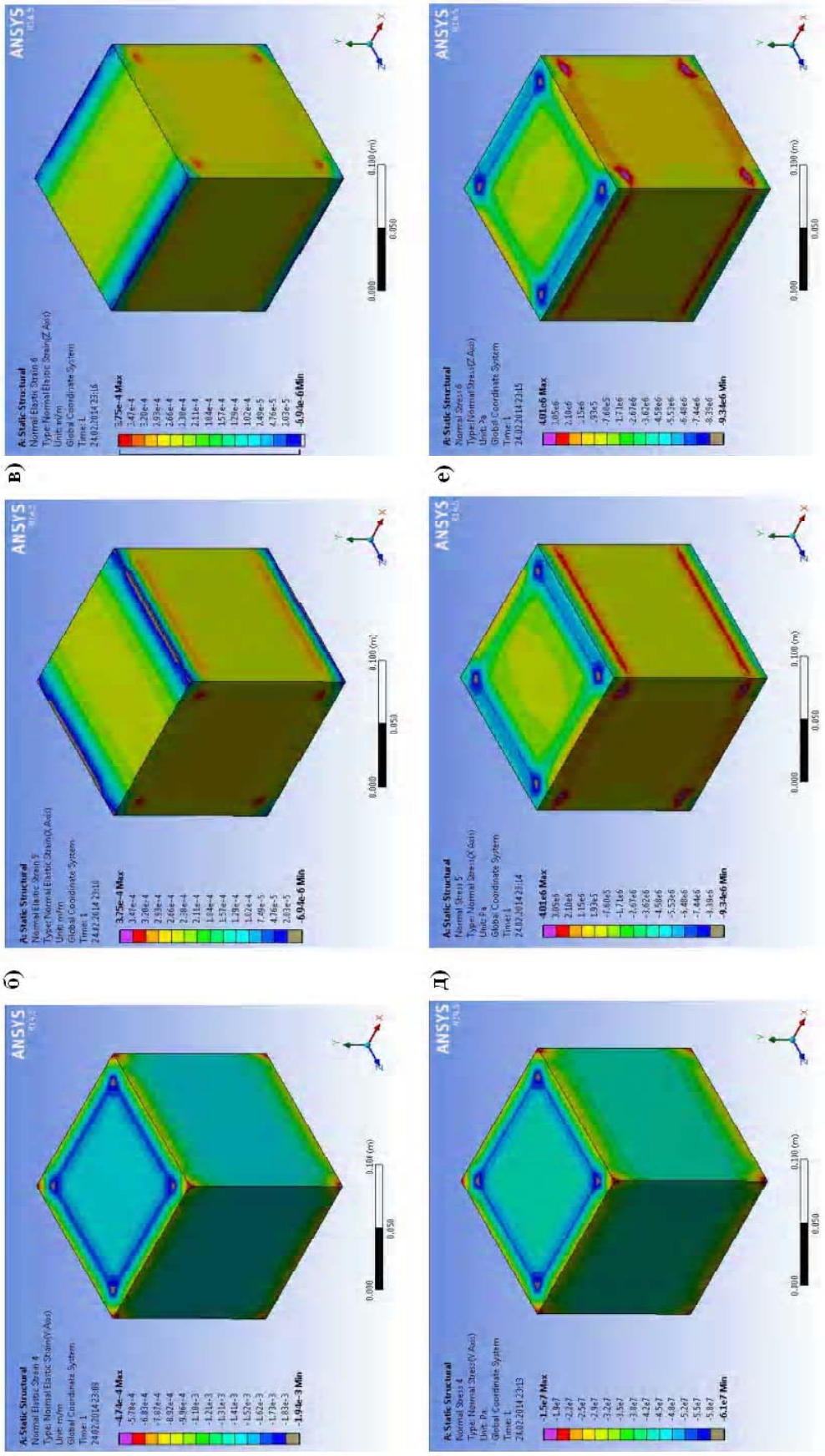


Рисунок 3 – Расчет 2 а: деформации продольные ε_y (а) и поперечные ε_x, ε_z (б, в) в модели № 2 при осевом сжатии вдоль оси «*Y*»; г, д, е – соответствующие нормальные напряжения вдоль осей «*Y*», «*X*» и «*Z*».

ВЫВОДЫ

1. В настоящее время не существует универсальной методики испытаний образцов бетона в условиях трехосного сжатия. Важными элементами методики являются конструкции опытных образцов, способы передачи давления на образец, способы устранения контактного трения и способы измерения деформаций.

2. Для экспериментального исследования процессов деформирования и разрушения бетона при неодноосном сжатии наиболее предпочтительным является жесткий способ передачи давления на опытный образец, как позволяющий создавать высокие уровни напряжений сжатия.

3. Для испытаний бетонов низкой, средней и высокой прочности необходим тщательный подбор конструкций антифрикционных прокладок в соответствии с критериями по показателям прочности вне зависимости от формы образцов и по равенству поперечных деформаций по высоте образца в условиях осевого сжатия.

4. Наиболее простой в изготовлении и достаточно эффективной в работе является конструкция многослойных антифрикционных прокладок из слоев медной или алюминиевой фольги, чередующихся со слоями графитовой смазки.

5. Для измерения деформаций бетона в условиях трехосного сжатия наиболее удобными являются наклеиваемые на бетон тензорезисторы, однако при нагружении сжатием выше уровня $\eta \approx 0{,}8 \cdot R_b$ наблюдается замедление прироста фиксируемых деформаций укорочения бетона вследствие высокой чувствительности тензорезисторов к локальным деформациям и микротрещинам на поверхности бетона в процессе нагружения. Более точные и стабильные результаты измерения деформаций характерны для приборов механического действия (индикаторы часового типа МИГ-1, 2). Однако их применение требует разработки специальных конструкций крепления к образцу и конструкций нагружающих штампов.

6. Моделирование напряженно-деформированного состояния образцов-кубов с помощью вычислительного комплекса «ANSYS» свидетельствует о концентрации напряжений сжатия в центральной части нагружаемых граней и поперечных деформаций удлинения в контурных зонах кубов.

7. Для образцов из высокопрочного бетона, обладающего малым запасом пластических деформаций, важным в методике испытаний является обеспечение равномерного давления по плоскости нагружаемых граней для исключения раскалывания опытных образцов на ранних этапах нагружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг, О. Я. О прочности бетона при двухосном сжатии [Текст] / О. Я. Берг, Н. В. Смирнов // Бетон и железобетон. – 1965. – № 11. – С. 37–39.
2. Берг, О. Я. Исследование прочности и деформаций бетона при двухосном сжатии [Текст] / О. Я. Берг, Н. В. Смирнов // Труды Всесоюзного НИИ транспорт. строительства. – М., 1966. – Вып. 60. – С. 79–108.
3. Берг, О. Я. Исследование напряженного и деформированного состояния бетона при трехосном сжатии [Текст] / О. Я. Берг, Г. Г. Соломенцев // Труды Всесоюзного НИИ транспорта, строительства. – М., 1969. – Вып. 70. – С. 106–123.
4. Бич, П. М. Об испытании бетона при сложных напряженных состояниях [Текст] / П. М. Бич, П. Г. Чеснаков, В. Н. Радюк // Бетон и железобетон. – 1978. – № 2. – С. 16–17.
5. ГОСТ 24452-80. Бетоны. Методы определения призменной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона [Текст]. – Введ. 1982-01-01. – М. : Стандартинформ, 2005. – 14 с.
6. Кириллов, А. П. Исследования прочности бетона в сложном напряженном состоянии [Текст] / А. П. Кириллов, П. Г. Павлов // Бетон и железобетон. – 1989. – № 6. – С. 15–16.
7. Корсун, В. И. Влияние температур от –50° до +150 °С на прочность и деформации тяжелого бетона при плоском напряженном состоянии [Текст] / В. И. Корсун, А. М. Баев // Новые технологические решения для строительной промышленности Донбасса : сборник научных трудов / Редакционная коллегия: Е. В. Горохов (отв. ред.) и др. – К. : УМК ВО, 1989. – С. 129–136.
8. Корсун, В. И. Об особенностях испытаний бетона при неодноосных напряженных состояниях в условиях температурных воздействий [Текст] / В. И. Корсун, Ю. Ю. Калмыков // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макеевка, 2003. – Вип. 2003-2(39) : Будівельні конструкції, будівлі та споруди. Т. 1. – С. 198-201.
9. Корсун, В. И. Прочность и деформации высокопрочных мелкозернистых модифицированных бетонов в условиях кратковременного нагрева до +200 °С [Текст] / В. И. Корсун, А. В. Корсун, А. С. Волков // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса : ОДАБА, 2007. – Вип. 27. – С. 207–212.
10. Корсун, В. И. Закономерности ортотропного деформирования бетона при неодноосном сжатии [Текст] / В. И. Корсун, Ю. Ю. Калмыков, А. В. Недорезов // Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов : сборник научных трудов. Т. 1 / Российская академия архитектуры и строительных наук, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж : ВГАСУ, 2013. – С. 178–187.

11. Малашкин, Ю. Н. Оценка предельных состояний бетона при двухосном сжатии [Текст] / Ю. Н. Малашкин, И. М. Безгодов // Предельные состояния бетонных и железобетонных конструкций энергетических сооружений : Материалы конференций и совещаний по гидротехнике / Ред.-изд. совет : М. Ф. Складнев (пред.) и др. – Л. : Энергоиздат, 1982. – С. 183–188.
12. Надаи, А. Пластичность и разрушение твердых тел [Текст] Т. 1 / А. Надаи. – М. : Издательство иностранной литературы, 1954. – 647 с.
13. Рекомендации по определению прочностных и деформационных характеристик бетона при неодноосных напряженных состояниях [Текст] / Госстрой СССР, Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт бетона и железобетона. – М. : НИИЖБ Госстроя СССР, 1985. – 72 с.
14. Рекомендации по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов (к ГОСТ 27006-86) [Текст] / Государственный строительный комитет СССР. – М. : ЦИТП, 1990. – 88 с.
15. Рекомендации по проектированию железобетонных дымовых труб [Текст] / Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт «Теплопроект». – М. : ВНИПИ Теплопроект, 1985. – 120 с.
16. Яшин, А. В. Влияние сложного (непропорционального) нагружения на деформации и прочность бетона при трехосном сжатии [Текст] / А. В. Яшин, А. К. Кулманов // Поведение бетонов и элементов железобетонных конструкций при воздействии различной длительности : сборник научных трудов / под ред. : А. А. Гвоздева, С. М. Крылова. – М. : НИИЖБ, 1980. – С. 4–17.
17. Dupray, F. Comportement du béton sous fort confinement : Étude en compression et en extension triaxiales à l'échelle mésoscopique, s. l. : Thèse de doctorat [Текст] / F. Dupray, Université Joseph Fourier. – Grenoble, 2008. – 192 p.
18. Geel, Van E. Concrete behavior in multiaxial compression, experimental research [Текст] : Doctoral thesis / Van E. Geel. – Eindhoven, 1998. – 178 p.
19. Hilsdorf, H. Versuchtechnische Probleme beim Studium der Verformumgseigenschaften des Betons [Текст] / H. Hilsdorf // Materialprüfung. – 1963. – № 5. – S. 421–428.
20. Kupfer, H. Das Verhalten des Betons unter zweiachsiger Beanspruchung [Текст] / H. Kupfer // Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universitat. – Dresden, 1968. – № H. 6. – P. 1515–1518.
21. Mier, Van J. G. M. Strain-softening of concrete under multiaxial loading conditions [Текст] : Doctoral dissertation / by Johannes Gerardus Maria van Mier. – Eindhoven, 1984. – 349 p.
22. Petkovski, M. Apparatus for testing concrete under multiaxial compression at elevated temperature (mac2T) [Текст] / M. Petkovski, R. S. Crouch, P. Waldron // Experimental Mechanics. – 2006. – № 46. – P. 387–398.
23. Essais de fluage confinés et thermo-régulés sur enrobés bitumineux: expérimentation et modélisation [Текст] / J. Sohm, T. Gabet, P. Hornych, J. M. Piau // 20 Congrès Français de Mécanique, August 28th – September 2nd, 2011, Besançon, France / Association Français de Mécanique. – Besançon : AFM, Maison de la Mécanique, 2011. – P. 1–6.
24. Schröder, S. Festigkeit und Verformungseigenschaften des Betons bei zweiachsiger Druckbeanspruchung [Текст] / S. Schröder, H. Opitz // Bauplanung Bautechnik. – 1968. – 22. Jg. Heft 4. – P. 190–196.
25. Tasuji, M.E. Stress-strain response and fracture of concrete in biaxial loading [Текст] / M. E. Tasuji, F. O. Slate, A. H. Nilson // ACI Journal, Proceedings. – 1978. – V. 75, No. 7. – P. 306–312.
26. Thomas, G. Comportement triaxial du béton sous fortes contraintes: Influence du trajet de chargement, s. l. [Текст] : Thèse de doctorat / G. Thomas. – Saint-Martin-d'Hères, 2006. – 186 p.
27. Torrenti, J. M. Comportement multiaxial du beton: aspects experimentaux et modelisation, s. l. [Текст] : Thèse de doctorat / J. M. Torrenti. – Champs-sur-Marne, 1987. – 350 p.

Получено 09.01.2014

В. І. КОРСУН, А. В. НЄДОРЄЗОВ

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ ВИПРОБУВАНЬ БЕТОНУ ПРИ НЕОДНОВІСНОМУ СТИСКУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Представлено аналіз основних методик навантаження та вимірювання деформацій, які застосовуються у випробуваннях бетону при неодновісних напружених станах. Викладено основні складові розробленої фахівцями ДонНАБА методики випробувань зразків-кубів на двох-і тривісне стискання. Експериментально обґрунтовано основні конструкції антифрикційних прокладок, рекомендованих для застосування при випробуваннях бетонів низької, середньої та високої міцності. Сформовано критерії вибору конструкції антифрикційних прокладок та рекомендації щодо способів вимірювання деформацій. Показано, що найбільш простими у виготовленні і такими що дозволяють досить ефективно знижувати тертя на границях контакту дослідного зразка і навантажувальних жорстких штампів є багатошарові прокладки з шарів мідної або алюмінієвої фольги, що чергуються з графітовим мастилом. Для вимірювання деформацій бетону при неодновісному стисненні рекомендується застосування тензорезисторів та індикаторів годинникового типу. Висока чутливість тензорезисторів до локальних деформацій на поверхнях зразків бетону є причиною відхилення результатів вимірювання деформацій при рівнях навантаження вище 0,8 від руйнівного значення. Теоретичний аналіз напружено-деформованого стану дослідних зразків-кубів засобами обчислювального комплексу «ANSYS» при

навантаженні жорсткими штампами з усуненням і без усунення контактного тертя свідчить про формування зон концентрації напружень і поперечних деформацій, розташованих симетрично напрямку навантаження.
бетони, способи навантажування, вимір деформацій, усунення тертя, критерії, об'ємний напружено-деформований стан

VOLODYMYR KORSUN, ANDRII NIEDORIEZOV
IMPROVED METHODS OF CONCRETE TESTS AT MULTIAXIAL COMPRESSION
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The analysis of the basic methods of loading and strain measurement used in the concrete multiaxial stress state tests are presented. Main components of the methods of specimen (cubes) test at two-and triaxial compression developed by specialists from DonNACEA are given. The basic structure of antifriction pads which are recommended for use in concrete tests of low, medium and high strength are experimentally proved. The criteria for selecting structure of antifriction gaskets and recommendations with respect the methods of strain measuring are formed. It is shown that multilayer gaskets from layers of copper or aluminum foil which alternate with graphite greasing are most simple to produce and effectively allow to reduce the friction at the borders of the test specimen and loading stamps. Strain gauges and dial gauges are recommended to use for measurement of concrete strain under multiaxial compression. Strain gauges high sensitivity to local strains on the surfaces of concrete specimens is the reason of the result distortions of strain measurement at loading levels higher than 0,8 from the destructive values. Theoretical analysis of the stress-strain state of specimens (cubes) with using the CAD system «ANSYS» indicates the formation of stress concentration regions and lateral strains disposed symmetrically to loading direction.
concrete, loading methods, measurement of strains, friction eliminating, criteria, the volumetric stress state

Корсун Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка методів розрахунку залізобетонних конструкцій для загального випадку об'ємного напруженого стану з урахуванням силових і температурно-вологісних впливів різної тривалості.

Нєдорєзов Андрій Володимирович – асистент кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: експериментальні дослідження процесів деформування і руйнування бетону при складних напружених станах.

Корсун Владимир Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка методов расчета железобетонных конструкций для общего случая объемного напряженного состояния с учетом силовых и температурно-влажностных воздействий различной длительности.

Недорезов Андрей Владимирович – ассистент кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: экспериментальные исследования процессов деформирования и разрушения бетона при сложных напряженных состояниях.

Korsun Volodymyr – DSc (Eng.), Professor, Head of the Reinforced Concrete Structures Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of analysis for general case of three dimensional stress reinforced concrete structures taking into account the temperature and moisture effects of different duration.

Niedoriezov Andrii – assistant of the Reinforced Concrete Structures Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: experimental studies of concrete deformation and fracture under complex stress states.

ЗМІСТ

ПИЛИПЕНКО В. М., БРАТЧУН В. І., ДРОЗД Г. Я., ХВОРТОВА М. Ю. Підвищення біологічної стійкості каналізаційних бетонних труб фізико-хімічним методом 3

БІЗІРКА І. І., ДРОЗД Г. Я. Асфальтобетон з використанням органо-мінерального порошку з осадів стічних вод 10

РОМАСЮК Є. О. Фізичні властивості і деформаційно-міцнісні характеристики комплексно-модифікованих асфальтовяжучих речовин 17

БЕСПАЛОВ В. Л., БРАТЧУН В. І., АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР, ПАКТЕР М. К., СТОЛЯРОВА Л. В. Про технологічні і фізико-механічні властивості асфальтобетону з комплексно-модифікованою мікро-, мезо- і макроструктурою 24

ЗОЛОТАРЬОВ В. О. Час як критерій оцінки довговічності асфальтових матеріалів 33

БРАТЧУН В. І., ПАКТЕР М. К., БЕСПАЛОВ В. Л., СТУКАЛОВ О. А. Закономірності технологічного і експлуатаційного старіння дорожніх органобетонів 46

КРИВЕНКО П. В., КОВАЛЬЧУК О. Ю. Гібридні лужні цементи: структура та властивості 59

КРИВЕНКО П. В., ГРАБОВЧАК В. В. Вплив редиспергуючих і гідрофобізуючих добавок у складі бетону на основі зололужних цементів на здатність тверднути в нестандартних температурно-вологісних умовах 64

УШЕРОВ-МАРШАК О. В., КАБУСЬ О. В., МІХЄЄВ І. А. Інформаційна система темпаратурно-часового моніторингу впливу добавок на тверднення цементів і бетонів 71

ГОЦ В. І., РУНОВА Р. Ф., РУДЕНКО І. І., ЛАСТІВКА О. В., БАБИН Т. В. Структуроутворення лужного шлакопортландцементу, модифікованого фазами сульфату кальцію 78

ЄРМОЛЮК Р. С. Сучасні підходи до створення високоякісних водно-дисперсійних фарб для розмітки автодоріг 84

ЗОЛОТАРЬОВА В. В. Зносостійкі епоксиполімери на основі рідких реакційноздатних мастик 91

ЦАПКО Ю. В. Дослідження поверхневих енергетичних характеристик при модифікуванні деревини 98

САМОЙЛОВА О. Е. Оцінка вкладу топохімічних реакцій на початкових стадіях гідратації портландцементу 103

БАБАНІН А. Я. Трансформація неметалічних включень у конструкційній трубній сталі під впливом кальцію на агрегаті ківш-піч 108

ЛЕВЧЕНКО В. М., ЛЕВЧЕНКО Д. В., КИРИЧЕНКО В. Ф., ІВАНОВ О. Ю., КОВАЛЬОВА О. А. Початкова безвідмовність будівельних конструкцій будівель і споруд 112

ПЛУГІН А. А., КАЛІНІН О. А., СІЗОВА Н. Д., МІХЄЄВ І. А. Інформаційна система управління складом і властивостями бетону для конструкцій і споруд залізниць 118

МАЛІНІНА З. З., МАЛІНІН Ю. Ю., МАЛІНІНА Т. Ю. Деякі кінетичні і термодинамічні параметри утворення азометинів в неводних середовищах 123

СОХІНА С. І. Модифікація полістирольних сополімерів аміновмісними барвниками 129

БЕЗГІН В. С., КОЧЕРГІН Ю. С. Конструкційні клеї-розплави на основі полігідроксіефіру 133

КОННОВ М. С., ТУБАНЬ О. В. Умови експлуатації і вимоги, пред'явлені до мастичного покриття та гідроізоляційних матеріалів у покрівлі та підземних конструкціях промислових будівель 139

ЛЕВІН В. М., ШАБЕЛЬНИК С. В. Варіант теорії течії, орієнтований на опис деформування бетону 146

КІЦЕНКО Т. П. Вплив визначальних оксидів на вогнетривкість і показники температури деформації під навантаженням алюмосилікатних рідкоскляних в'яжучих 152

КІМ ЄН ДАР, ГОРДІЄВИЧ Б. П., КОВАЛЬОВ В. І., ЦУРАК С. М. Вплив технологічних чинників на електричну міцність високовольтних скляних ізоляторів 156

КОРСУН В. І., НЄДОРЄЗОВ А. В. Удосконалення методики випробувань бетону при неодновісному стиску 163

СОДЕРЖАНИЕ

ПИЛИПЕНКО В. Н., БРАТЧУН В. И., ДРОЗД Г. Я., ХВОРТОВА М. Ю. Повышение биологической стойкости канализационных бетонных труб физико-химическим способом 3

БИЗИРКА И. И., ДРОЗД Г. Я. Асфальтобетон с использованием органо-минерального порошка из осадков сточных вод 10

РОМАСЮК Е. А. Физические свойства и деформационно-прочностные характеристики комплексно-модифицированных асфальтовяжущих веществ 17

БЕСПАЛОВ В. Л., БРАТЧУН В. И., АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР, ПАКТЕР М. К., СТОЛЯРОВА Л. В. О технологических и физико-механических свойствах асфальтобетона с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой 24

ЗОЛОТАРЕВ В. А. Время как критерий оценки долговечности асфальтовых материалов 33

БРАТЧУН В. И., ПАКТЕР М. К., БЕСПАЛОВ В. Л., СТУКАЛОВ А. А. Закономерности технологического и эксплуатационного старения дорожных органобетонов 46

КРИВЕНКО П. В., КОВАЛЬЧУК О. Ю. Гибридные щелочные цементы: структура и свойства 59

КРИВЕНКО П. В., ГРАБОВЧАК В. В. Влияние редиспергующих и гидрофобизирующих добавок в составе бетона на основе золощелочных цементов на способность твердеть в нестандартных температурно-влажностных условиях 64

УШЕРОВ-МАРШАК А. В., КАБУСЬ А. В., МИХЕЕВ И. А. Информационная система температурно-временного мониторинга влияния добавок на твердение цемента и бетона 71

ГОЦ В. И., РУНОВА Р. Ф., РУДЕНКО И. И., ЛАСТИВКА О. В., БАБИН Т. В. Структурообразование щелочного шлакопортландцемента, модифицированного фазами сульфата кальция 78

ЕРМОЛЮК Р. С. Современные подходы к созданию высококачественных водно-дисперсионных красок для разметки автодорог 84

ЗОЛОТАРЕВА В. В. Износостойкие эпоксиполимеры на основе жидких реакционноспособных мастик 91

ЦАПКО Ю. В. Исследование поверхностных энергетических характеристик при модифицировании древесины 98

САМОЙЛОВА Е. Э. Оценка вклада топохимических реакций на начальных стадиях гидратации портландцемента 103

БАБАНИН А. Я. Трансформация неметаллических включений в конструкционной трубной стали под влиянием кальция на агрегате ковш-печь 108

ЛЕВЧЕНКО В. Н., ЛЕВЧЕНКО Д. В., КИРИЧЕНКО В. Ф., ИВАНОВ А. Ю., КОВАЛЕВА Е. А. Начальная безотказность строительных конструкций зданий и сооружений 112

ПЛУГИН А. А., КАЛИНИН О. А., СИЗОВА Н. Д., МИХЕЕВ И. А. Информационная система управления составом и свойствами бетона для железнодорожных конструкций и сооружений 118

МАЛИНИНА З. З., МАЛИНИН Ю. Ю., МАЛИНИНА Т. Ю. Некоторые кинетические и термодинамические параметры образования азометинов в неводных средах 123

СОХИНА С. И. Модификация полистирольных сополимеров аминосодержащими красителями 129

БЕЗГИН В. С., КОЧЕРГИН Ю. С. Конструкционные клеи-расплавы на основе полигидрокси эфира 133

КОННОВ Н. С., ТУБАНЬ А. В. Условия эксплуатации и требования, предъявляемые к мастичным покрытиям и гидроизоляционным материалам в кровлях и подземных конструкциях промышленных зданий 139

ЛЕВИН В. М., ШАБЕЛЬНИК С. В. Вариант теории течения, ориентированный на описание деформирования бетона 146

КИЦЕНКО Т. П. Влияние определяющих оксидов на огнеупорность и показатели температуры деформации под нагрузкой алюмосиликатных жидкостекольных вяжущих 152

КИМ ЕН ДАР, ГОРДИЕВИЧ Б. П., КОВАЛЕВ В. И., ЦУРАК С. М. Влияние технологичеких факторов на электрическую прочность высоковольтных стеклянных изоляторов 156

КОРСУН В. И., НЕДОРЕЗОВ А. В. Совершенствование методики испытаний бетона при неодноосном сжатии 163

CONTENTS

PILIPENCO VOLODIMIR, BRATCHUN VALERY, DROZD GENNADY, HVORTOVA MARINA. Increasing of biological resistance of sewer concrete pipes by physicochemical manner 3

BIZIRKA IRINA, DROZD GENNADIY. Asphalt-concrete is with the use of organic mineral powder from precipitations of flow waters 10

ROMASYUK EUGENIY. Physical properties and deformation and strength characteristics complex-modified substances of asfalt-binders 17

BESPALOV VITALY, BRATCHUN VALERY, AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR, PAKTER MIXAIL, STOLIAROVA LARYSA. To technological and physical-mechanical properties asphalt concrete complex modified micro-, mezo- and macrostructure 24

ZOLOTARYOV VIKTOR. As the criterion for assessing the durability of asphalt materials 33

BRATCHUN VALERY, PAKTER MIXAIL, BESPALOV VITALY, STUKALOV ALEKSANDR. Patterns of technological and operational aging road organic concrete 46

KRYVENKO PAVEL, KOVALCHUK OLEKSANDR. Hybrid alkali cements: structure and properties 59

KRYVENKO PAVEL, GRABOVCHAK VALENTINA. Influence of redispersive and hydrophobic admixtures in concrete mix beased on fly ash alkali activated cement on ability to harden in not standard thermal-humidity conditions 64

USHEROV-MARSHAK ALEXANDER, KABUS' ALEKSEY, MIKHEEV IVAN. The information system of temperature-time monitoring effect of additive on the hardening of cement and concrete 71

GOTS VOLODIMIR, RUNOVA RAISA, RUDENKO IGOR, LASTIVKA OLES, BABUN TARAS. Structure formation of modified alkaline slag Portland cement phases of calcium sulfate 78

IERMOLIUK ROMAN. Current approaches to the creation of high-quality water-based road marking paints 84

ZOLOTAREVA VIKTORIYA. Wear-resistant epoxy polymers based on liquid reactive mastics 91

TSAPKO YURIY. Of surface energy characteristics for modification of wood 98

SAMOYLOVA HELEN. Assessing the contribution of topochemical reactions in the early stages of hydration portlandcement 103

BABANIN ANATOLY. Transformation of non-metallic inclusions in steel structural pipe under the influence of calcium on the ladle furnace 108

LEVCHENKO VICTOR, LEVCHENKO DMITRY, KIRICHENKO VLADIMIR, IVANOV ALEKSANDR, KOVALEVA EKATERINA. Original failure-free performance of building structures 112

PLUGIN ANDREI, KALININ OLEG, SIZOVA NATALIYA, MIKHEEV IVAN. Informational control system of the concrete composition and properties for constructions of railways 118

MALININA ZINAIDA, MALININ YURIY, MALININA TETIANA. Determination of quantitative the structural haracteristics of the reaction of formation of structurally colored polymers based on mono-and polyazomethines 123

SOKHINA SVETLANA. Modification of полистирольных interdimerss by amino compound dyes 129

BEZGIN VITALY, KOCHERGIN YURIY. Structural hot melt adhesives based on polyhydroxyether 133

KONNOV NIKOLYY, TUBAN ALEXANDER. And the operating conditions that apply to the mastic coating and hydro insulation materials in roofing and underground structures industrial buildings 139

LEVIN VICTOR, SHABELNIK SERGEY. Version of the flow theory, oriented on description of concrete deformation 146

KITSENKO TATYANA. Effect of determining oxide fireproof and outside temperature deformation under load aluminosilicate zhidkostekolnom binding 152

KIM EN DAR, GORDIEVICH BOGUSLAV, KOVALEV VOLODIMIR, ZURAK SVETLANA. Influence of technological factors on the dielectric strength of the high-voltage glass insulators 156

KORSUN VOLODYMYR, NIEDORIEZOV ANDRII. Improved methods of concrete tests at multiaxial compression 163