

ВІСНИК
ДОНБАСЬКОЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ БУДІВництва і АРХІТЕКТУРИ



Випуск 2013-1(99)

**СУЧАСНІ БУДІВЕЛЬНІ
МАТЕРІАЛИ**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

ВІСНИК

**Донбаської національної академії
будівництва і архітектури**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

Видається з грудня 1995 року
Виходить 8 разів на рік

Випуск 2013-1(99)

**СУЧАСНІ
БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ**

Макіївка 2013

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 28.01.2013 р.

Редакційна колегія:

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

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

Братчун В. І., д. т. н., професор (відповідальний редактор випуску);

Зайченко М. М., д. т. н., професор (відповідальний секретар випуску);

Корсун В. І., д. т. н., професор;

Александров В. Д., д. х. н., професор;

Левін В. М., д. т. н., професор;

Петраков О. О., д. т. н., професор;

Виротовий В. М., д. т. н., професор;

Золотарьов В. О., д. т. н., професор;

Білощенко 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 18.02.2013. Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.

Друк різографічний. Умов. друк. арк. 25,37. Тираж 300 прим. Заказ 045-13.

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

УДК 691.175:519.2

А. А. ГАРА

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МНОГОФРАКЦИОННОГО КАРКАСА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В КОНТАКТЕ С АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫМИ СРЕДАМИ

С помощью экспериментально-статистического моделирования анализируются результаты исследования защитных композиций, предназначенных для работы в адсорбционно-активных средах. По результатам многофакторного эксперимента получены математические модели, описывающие свойства во всей области исследуемых составов. Произведен анализ влияния органического (фурфурол) и минерального (цеолит) модификаторов в различных локальных рецептурных зонах на динамический модуль упругости наполненных эпоксидных полимеррастворов. В результате анализа выявлено неоднозначное влияние компонентов дисперсной системы на динамический модуль упругости. Описано влияние пяти факторов состава на прочность модифицированных полимеррастворов после экспозиции в агрессивной среде-воде. Установлено влияние степени наполнения полимерной матрицы на прочностные характеристики материала. Определены оптимальные границы наполнения и подтверждено положительное влияние фурфурола на прочность эпоксидных композиций.

эпоксидауковая смола, фурфурол, цеолит, экспериментально статистическая модель

Мировое ежегодное производство эпоксидных смол к началу века превысило 1 млн тонн. На их основе в различных областях техники создано большое количество полимеррастворов с заданным комплексом свойств. Совмещение эпоксидных смол (особенно актуальное при их дефиците) с другими олигомерами и наполнителями позволяет снижать стоимость и улучшать технологические и эксплуатационные свойства таких материалов [1].

Воздействие жидких агрессивных сред вызывает деструкцию полимеррастворов [2]. Одной из наиболее агрессивных жидкостей является вода, самая распространенная из всех традиционных сред, имеющая наименьший размер молекул. Это обуславливает возможность ее проникания в большое количество дефектов структуры и способность к образованию водородных связей с гидроксильными группами отверженных эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению физико-механических свойств материала.

При разработке защитных эпоксидных композиций на модифицированной эпоксидной смоле «Макро» установлена возможность улучшения эксплуатационных свойств за счет введения органического (фурфурол) и минерального (цеолит) модификаторов. В частности оценена роль цеолита в снижении водопоглощения, установлено улучшение прочностных характеристик композиций при оптимальном содержании модификаторов [3]. На основе полученных в ОГАСА результатов (патент Украины № 5408) исследований модифицированных эпоксидных композиций [3–5] выполняется серия экспериментальных исследований для защитных композиций, предназначенных для работы в адсорбционно-активных средах. В эксперименте по пятифакторному плану варьировалось содержание компонентов дисперсной системы: количество минерального каркаса (песок до 0,3 мм + наполнитель, м.ч. на 100 м. ч. эпоксидной смолы «Макро») – степень наполнения $X_1 = 280 \pm 100$ м. ч.; массовая доля наполнителя в каркасе (диабаза с удельной поверхностью $S = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ + цеолита) $X_2 = 0,6 \pm 0,3$; доля цеолита в наполнителе (мелкого, $S = 300$, и крупного, до 0,3 мм) $X_3 = 0,15 \pm 0,10$, доля крупной фракции в цеолите $X_4 = 0,25 \pm 0,25$, дозировка фурфурола (м. ч. на 100 м. ч. смолы) $X_5 = 7 \pm 5$.

План позволял построить и проанализировать ЭС-модели второго порядка для свойств полимер-раствора в зависимости от пяти факторов состава, нормируемых к $|x_i| \leq 1$.

Среди критериев качества определенных для 27 составов в соответствии с планом эксперимента призменная прочность (R_p , МПа), прочность на растяжение при изгибе (R_b , МПа), полученные по результатам испытаний образцов призм ($2 \times 2 \times 8$ см) после твердения в нормальных условиях, а также динамический модуль упругости (E , ГПа). По данным испытаний (прибор УК 14 ПМ) для 27 составов получена экспериментально-статистическая модель (1), с 13 значимыми коэффициентами (при риске 10 % и ошибке эксперимента 0,27 ГПа).

$$(1)$$

$$E = 20,36 \left[+3,66x_1 \pm 0x_1^2 + 0,35x_1x_2 \right. \\ \left. + 0,28x_2 \pm 0x_2^2 \text{ (a)} \right]$$

$$\left[+0,25x_3 \pm 0x_3^2 + 0,32x_3x_4 - 0,1x_3x_5 \right. \\ \left. - 0,11x_4 \pm 0x_4^2 - 0,15x_4x_5 \right. \\ \left. - 0,29x_5 - 0,35x_5^2 \text{ (b)} \right]$$

$$\left[\pm 0 x_1x_3 \right. \\ \left. \pm 0 x_1x_4 \right. \\ \left. \pm 0 x_1x_5 \right. \\ \left. - 0,16x_2x_3 \right. \\ \left. \pm 0 x_2x_4 \right. \\ \left. \pm 0,12x_2x_5 \right] \text{ (c)}$$

Модель описывает полное поле [6] динамического модуля упругости в координатах всех варьируемых факторов, с максимумом $E_{\max} = 27,1$ ГПа при $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = +1$, $x_5 = -0,62$ (максимальное содержание каркаса с наибольшей долей тонкомолотого наполнителя при максимальном количестве цеолита с максимумом крупной фракции); $E_{\min} = 15,1$ ГПа (на 66 % меньше, $x_1 = x_2 = x_3 = -1$ и $x_4 = x_5 = +1$) влияние каждого фактора на динамический модуль упругости в зоне максимума и минимума представлено на рис. 1.

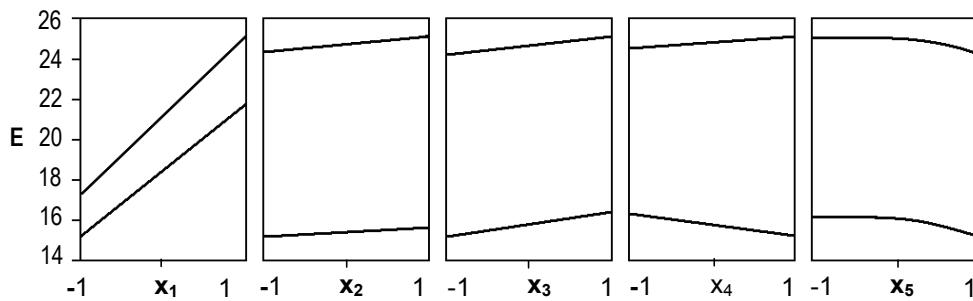
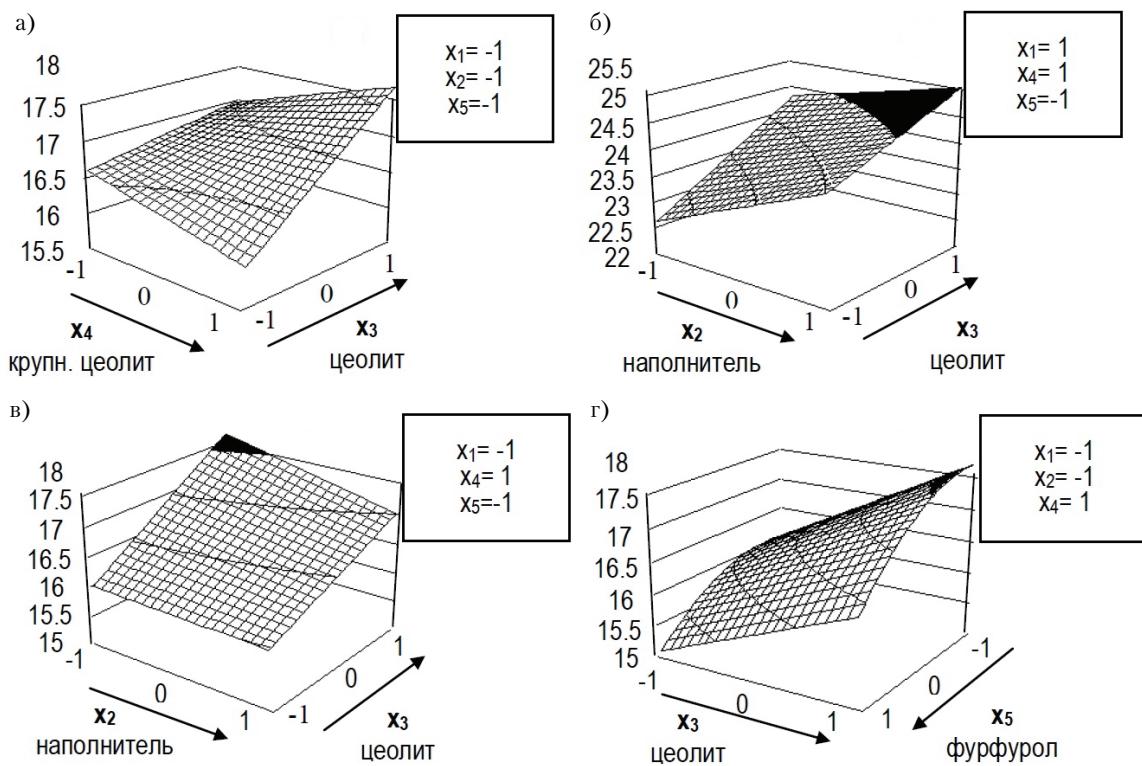


Рисунок 1 – Однофакторные зависимости динамического модуля упругости в зонах минимума и максимума.

Как и следовало ожидать, определяющим фактором для динамического модуля упругости является степень наполнения полимерной матрицы. В то же время за счет других факторов уровень E можно корректировать, при необходимости обеспечить компромиссное качество по разным критериям (в частности по R_b , уровень которого с увеличением степени наполнения имеет тенденцию к снижению). И при большом и при малом наполнении (рис. 2а) крупный цеолит способствует увеличению E (на 10 %) при большой доле цеолита в наполнителе, когда много песка, а наполнителя мало. Цеолит, при максимальной доле в нем крупной фракции, может заметно повысить E (рис. 2б, в); в высоконаполненных композициях этот эффект тем больше, чем меньше песка; в низко наполненных наоборот. Тенденция сохраняется и при повышенном содержании фурфурола (рис. 2г).

Длительная эксплуатация полимерных композиционных материалов при постоянном или периодическом контакте с агрессивной средой-водой, как правило, приводит к изменению их свойств. Адсорбционно-активные среды, проникая в композит за счет диффузии и молекулярного переноса, снижают прочность межмолекулярных связей, что проявляется в снижении энергии необходимой для разрушения материала [2].

По экспериментальным значениям прочности на растяжение при изгибе после экспозиции в агрессивной среде R_{b_w} (время экспозиции 210 суток) для 27 композиций получена структурированная экспериментально-статистическая модель (2) с 11 значимыми коэффициентами (при ошибке эксперимента 2 МПА и риске 10 %).

Рисунок 2 – Локальные поля динамического модуля упругости E_d , ГПа.

$$\begin{aligned}
 Rb_w &= 23,8 & +0,7x_1 + 5,1x_1^2 \pm 0x_1x_2 \\
 && + 2,0x_2 \pm 0x_2^2 \text{ (a)} \\
 && + 0,7x_3 \pm 0x_3^2 - 0,6x_3x_4 \pm 0x_3x_5 \\
 && - 1,7x_4 \pm 0x_4^2 + 0,6x_4x_5 \\
 && \pm 0x_5 - 2,3x_5^2 \text{ (b)} \\
 && \pm 0x_1x_3 \\
 && \pm 0x_1x_4 \\
 && - 0,6x_1x_5 \\
 && - 0,7x_2x_3 \\
 && \pm 0x_2x_4 \\
 && \pm 0x_2x_5 \text{ (c)}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Модель описывает полное поле [6] предела прочности на растяжение при изгибе после экспозиции в агрессивной среде-воде в координатах всех пяти параметров состава. Обобщающие показатели этого поля: максимум $Rb_{w,\max} = 33,1$ МПа, при $x_1 = x_2 = x_3 = 1$ (максимальный объем каркаса с высоким содержанием тонкомолотого наполнителя и максимумом цеолита), $x_4 = -1$ (минимальное содержание крупной фракции цеолита); минимум $Rb_{w,\min} = 17,3$ МПа ($x_1 = -0,1$; $x_2 = x_3 = x_5 = -1$ и $x_4 = 1$).

Влияние каждого фактора на прочность на растяжение при изгибе в водонасыщенном состоянии можно проанализировать по однофакторным кривым, проходящим через экстремальные точки (рис. 3).

Увеличение массовой доли наполнителя (диабаза и цеолита) в минеральном каркасе ведет к росту прочности полимеррастворов. По мере увеличения крупной фракции цеолита, как и следовало ожидать, прочность уменьшается, тем не менее цеолит мелкой фракции оказывает положительный эффект. Оптимальное содержание минерального каркаса с точки зрения прочности водонасыщенных полимерных композиций находится на границах наполнения. Наиболее значительный прирост прочности дает средняя модификация фурфуролом. Этот модификатор удлиняет период желатинизации и твердения, что ведет к увеличению прочности на растяжение в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные о динамическом модуле упругости и прочности эпоксидных композитов при изгибе после экспозиции в воде, полученные в результате реализации плана пятифакторного эксперимента,

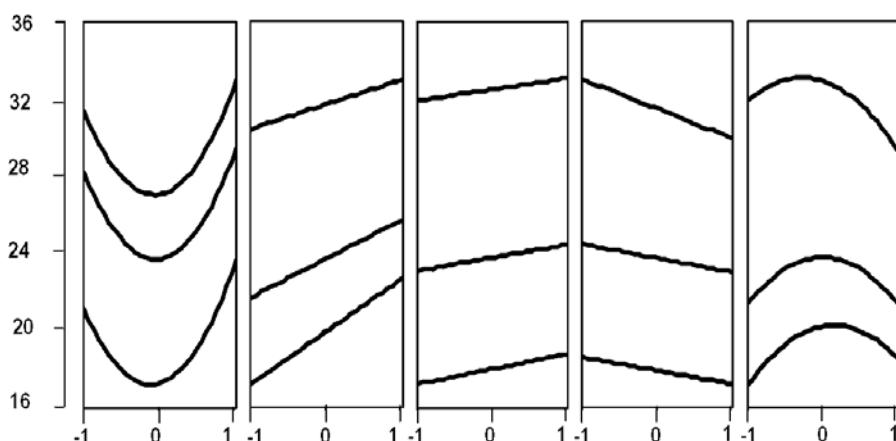


Рисунок 3 – Зависимости прочности на растяжение при изгибе водонасыщенного полимерного композита после 210 суток экспозиции в воде.

позволили описать поля свойств этих характеристик в координатах соотношения компонентов экспериментально-статистическими моделями и проанализировать их индивидуальное и совместное влияние на важные свойства защитных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyashenko T., Voznesensky V., Dovgan A., Podagelis I. Correlation between bending resistance of epoxy composite specimens maintained in water and in petroleum [Текст] / T. Lyashenko, V. Voznesensky, A. Dovgan, I. Podagelis. – Brittle Matrix Composites 8 : Proc. 8th Int. Symp. BMC8. – Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK, 2006. – P. 459–466.
2. Emmons P. H., Vaysburd A. M., McDonald J. E., Czarnecki L. Durability of repair materials: current practice and challenges [Текст] / P. H. Emmons, A. M. Vaysburd, J. E. McDonald, L. Czarnecki. – Proct. Int Symp. «Brittle Matrix Composites 6» Warsaw, 2000. – P. 263–274.
3. Ляшенко Т. В., Довгань А. Д., Гара Ан. А., Шаршунов А. Б., Подагелис И. Моделирование и анализ влияния минеральных компонентов эпоксидного композита на его водопоглощение [Текст] / Т. В. Ляшенко, А. Д. Довгань, Ан. А. Гара, А. Б. Шаршунов, И. Подагелис. – Мат-лы 44-го межд. сем. По моделированию и оптимизации композитов МОК'44. – Одесса, Астропринт, 2005. – С. 5–8.
4. Lyashenko T. V., Voznesensky V. A., Novak V. I. Multi-criterion analysis of the influence of composition on the quality of modified epoxy resin polymer concrete [Текст] / T. V. Lyashenko, V. A. Voznesensky, V. I. Novak. – Polymers in concrete : Proc. 3 Southern African Conf. – Johannesburg, 1997. – P. 157–166.
5. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Довгань А. Д., Гара Ан. А. Анализ полей свойств для доказательства специфической роли тонкомолотого цеолита в эпоксидных композициях [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, А. Д. Довгань, Ан. А. Гара. – Вісник ОДАБА. Одеса, 2004. – Вип. 15. – С. 54–61.
6. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко. – Одесса, Астропринт, 2006. – 116 с.

Получено 13.11.2012

А. О. ГАРА

ВПЛИВ БАГАТОФРАКЦІЙНОГО КАРКАСУ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ У
КОНТАКТІ З АДСОРБЦІЙНО-АКТИВНИМИ СЕРЕДОВИЩАМИ

Одеська державна академія будівництва і архітектури

За допомогою експериментально-статистичного моделювання аналізуються результати дослідження захисних композицій призначених для роботи в адсорбційно-активніх середовищах. За результатами багатофакторного експерименту отримані математичні моделі, що описують властивості у всій зоні досліджуваних складів. Зроблено аналіз впливу органічного і мінерального модифікаторів у різних локальних рецептурних зонах на динамічний модуль пружності наповнених епоксидних полімерозчинів. У результаті аналізу виявлено неоднозначний вплив компонентів дисперсної системи на динамічний модуль пружності. Описано вплив п'яти факторів на міцність модифікованих

полимерроздчинів після експозиції в агресивному середовищі-воді. Установлено вплив ступеня наповнення полімерної матриці на характеристики міцності матеріалу. Визначено оптимальні межі наповнення і підтверджено позитивний вплив фурфуролу на міцність епоксидних композицій.
епоксикаучукова смола, фурфурол, цеоліт, експериментально-статистична модель

ANATOLIY GARA

THE INFLUENCE OF MULTI-FRACTIONAL FRAME ON MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED EPOXY RUBBER RESINS IN CONTACT WITH ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

The results of the study of protective composition that designed for adsorption – active environments are analyzed using the experimental statistical modeling. According to the results of multivariate experiment we determined mathematical models that describe properties of all variation of composition. Also we analyzed the influence of organic (furfural) and mineral (zeolite) modifier on dynamic modulus of elasticity of filled with epoxy polymer solutions in different local prescription zones. According to the results of research we identified the ambiguous influence of the dispersed system on dynamic modulus of elasticity. The description of influence of five elements of composition on strength of filled with polymer solutions after long term exposition in aggressive environment – water is given. The influence of the degree of filling of polymer matrix on some properties of material was defined. The optimal founds have been determined and the positive influence of furfural on strength of epoxy compositions has been proved.

epoxy-rubber resin, furfural, zeolite, experimental statistical modeling

Гара Анатолій Олександрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри виробництва будівельних виробів і конструкцій Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: модифіковані полімерроздчини для захисту та ремонту бетонних конструкцій. Експериментально-статистичне моделювання. Багатокритеріальна оптимізація.

Гара Анатолий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: модифицированные полимеррастворы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Экспериментально-статистическое моделирование. Многокритериальная оптимизация.

Anatoliy Gara – PhD (Eng.), associate professor, Production of Building Components and Structures Department, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: modified polymer composition for protection and repair of concrete structures. Experimental statistical modeling. Multi-criteria optimization.

УДК 691.32

А. А. ШИШКИН, А. А. ШИШКИНА, В. В. ЩЕРБА
Криворізький національний університет

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГОРНО- ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы составы смесей на основе отходов обогащения железных руд, силикатов натрия, техногенных стекол и полиспиртов при различных условиях твердения. Результаты показывают, что в воздушных условиях исследованные составы без техногенных стекол после месяца твердения не набирают прочности, а содержащие техногенные стекла продолжают набирать прочность. Проведенные исследования показали, что отходы обогащения железных руд при активизации их силикатами натрия позволяют получить материал прочностью, превышающей в два раза прочность материала, полученного на данных отходах при их активации известняком или цементом, а при активации данных отходов силикатами натрия и техногенными стеклами – в четыре раза и более. Роль связующего в таких материалах выполняют активизаторы твердения, дисперсные составляющие отходов и продукты окисления сульфидов. Проведенные исследования новообразований при твердении активизированных отходов обогащения железных руд показали возможность получения на их основе достаточно качественных строительных материалов.

прочность, отходы обогащения железных руд, силикаты, цемент, полиспирт, активизаторы твердения, строительные материалы

В связи с ростом цен на песок, щебень и другие инертные материалы для строительства возникла потребность в изыскании экономичных и рациональных приемов использования местного сырья для производства строительных материалов. Дополнительным, усугубляющим фактором, склоняющим к этим решениям является постоянно растущие цены на энергоносители и, как следствие, увеличивающиеся затраты на транспортирование материалов и сырья к месту строительства.

Мировой и отечественный опыт позволяет предположить, что оптимальным выходом из создавшегося положения может стать применение бетонов с направленно функциональными органическими и минеральными добавками, обеспечивающими получение надежных строительных конструкций.

В настоящее время отходы горно-обогатительных комбинатов (так называемые «хвосты» обогащения железных руд) используются для дополнительного извлечения полезных компонентов и в качестве одного из компонентов сложного связующего [1, 2] или мелкого заполнителя. Известно использование «хвостов» обогащения железных руд в качестве заполнителей на рудниках Украины, Канады, США, Финляндии, Японии, Австралии, Германии [3–6]. Однако не существует эффективных схем полной утилизации этих отходов.

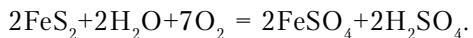
Текущие «хвосты» обогащения железных руд представляют собой тонкодисперсную минеральную массу. Все рудные инерудные минералы этой технологической группы «хвостов» находятся в первичном виде, без признаков окисления их поверхности. Постоянным спутником железосодержащих минералов является пирит FeS_2 .

При хранении «хвостов» обогащения железных руд в хвостохранилищах протекают химические реакции, обусловливающие образование большинства вторичных минералов и включающие в себя:

- разложение первичных сульфидов (в том числе пирита) с образованием сульфатов металлов и свободной серной кислоты;
- дегидратацию сульфатов, разложение полевых шпатов и карбонатов, образование ярозита, гипса и кварца.

© А. А. Шишкин, А. А. Шишкина, В. В. Щерба, 2013

Общеизвестно, что устойчивость пирита в условиях повышенных рН хвостохранилищ (10,0–12,5) достаточно высока, а разложение их в общем виде соответствует реакции:



Образовавшаяся кислота способствует разложению полевых шпатов с образованием кварца и водорастворимых гидроксидов.



Приведенные химические реакции в общем виде описывают техногенные процессы, происходящие в водной среде хвостохранилищ. Таким образом, при хранении «свежих» хвостов в водной среде начинают протекать химические реакции, связанные с образованием вторичных минералов – сульфидов, сульфатов, гидроксидов и др. Кроме этого, в процессе хранения хвостов они превращаются в пиритовый песчаник с «сульфатным цементом».

Продукты разложения полевых шпатов, взаимодействуя с гидросульфатами железа, образуют ярозит, т. к. сернокислотное разложение полевых шпатов приводит к высвобождению свободных ионов калия и алюминия.

Таким образом, обзор литературных источников показывает, что «хвосты» обогащения железных руд во время хранения взаимодействуют с внешней средой и с вмещающими породами. Продуктами их взаимодействия становятся водные сульфаты различной степени окисления. Вновь образующиеся продукты обладают достаточной дисперсностью за счет повышенной, по сравнению с сульфидами, растворимостью образующихся оксидов. Поэтому в результате взаимодействия «хвостов» обогащения железных руд с внешней средой остаются зерна пирита, сцементированные «сульфатным цементом». Прочностные показатели «сульфатного цемента» в литературе не приводятся, так как они явно недостаточны для практического использования. Практический интерес представляет способ повышения прочностных показателей «сульфатного цемента» путем модификации продуктов окисления сульфидов структурообразующими добавками. Повышение прочностных свойств и водостойкости позволит выявить область применения «хвостов» обогащения для твердеющих смесей.

Для оценки потенциальной возможности использования «хвостов» обогащения железных руд для создания строительных материалов авторами были исследованы составы вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к «хвостам» обогащения железных руд Криворожского железорудного бассейна. В качестве активизирующих добавок использовали портландцемент марки 500 и 400, известняк строительную активностью 85 %, растворимое стекло. Исследуемые составы готовили путем смешивания расчетного количества компонентов с последующим добавлением воды. Образцы из рабочих смесей изготавливали способами литья и прессования.

Состав продуктов гидратации вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к «хвостам» обогащения железных руд, исследовали методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализов (ДТА).

Результаты ДТА показали, что введение в «хвосты» обогащения железных руд цемента и известняка качественно меняет характер компонентов системы. Во-первых, это связано с уменьшением количества гидратной воды в сульфатных соединениях железа (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 230 °C, эффект при 140 °C исчез) и с уменьшением степени окисления пирита (потери массы при эндотермических эффектах при температурах 470, 585, 620 °C уменьшились соответственно в 3,1; 6,5 и 42 раза). Причем эндоэффект с 680 °C сместился на 620 °C. Во-вторых, состав, содержащий цемент и известняк, приобрел прочность 9,5 МПа за счет практически полного (эндоэффект при температуре 550 °C, относящийся к свободному гидроксиду кальция, почти не выделяется на дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой, но на рентгенограмме гидроксид кальция обнаруживается (d: 0,492; 0,312; 0,263 нм) [5]) связывания известняка и цемента в гидросиликаты кальция (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 680–820 °C) и карбонаты кальция (эндоэффект при температуре 860 °C, именно кальцит (d: 0,387; 0,303; 0,250; 0,228 нм) [5, 6]). Эндотермический эффект в интервале температур 680–820 °C может быть отнесен к разложению сульфатов, а именно к разложению продуктов взаимодействия цемента и известняка с продуктами окисления пирита и составляющими «хвостов» обогащения железных руд [8], в то же время он аналогичен эффекту в шлакопортландцементе, хотя потери массы при нем незначительны.

Рентгенофазовый анализ показал, что в затвердевшей смеси сохраняются в виде заполнителя зерна пирита ($d: 0,312; 0,270; 0,242; 1,50$ нм) и кварца ($d: 3,34; 1,81; 1,54$ нм).

Состав, содержащий добавку цемента и увеличенную до 15 % добавку извести, имеет практически те же эндотермические эффекты. Степень гидратации данного состава на 10–15 % выше, что объясняется более длительными сроками его твердения. Эффекты на кривой ДТА данного состава более четкие и потери массы при эффектах составляют до 93 % от общих потерь массы, в то время как потери массы при эффектах состава 1 не достигают 90 %. Следовательно, в данном составе находится меньше гелевидных составляющих. Особенностью состава с увеличенным содержанием извести является повышение основности гидросиликатов кальция (перемещение эндоэффекта с 110 на 140 °C), появление видимого эндоэффекта при 550 °C, принадлежащего гидроксиду кальция с потерями массы в 1,5 %, и соответствующее увеличение содержания карбонатов (930 °C). Кроме этого, значительно усилился эндоэффект при 780 °C.

Следующий состав представлял собой «хвосты» обогащения железных руд, затворенные жидким стеклом, поэтому цементирующие новообразования представлены сульфатными продуктами взаимодействия серной кислоты и пирита, железосодержащих минералов и силикатов натрия. Особенности этого взаимодействия проявились в уменьшении потерь массы при эндоэффекте при 470 °C почти в два раза по сравнению с составами 1 и 2, в увеличении потерь массы в 1,5–2,0 раза по сравнению с составами с цементно-известковой активизацией при третьем эндоэффекте, относящемуся к пириту, при одновременном смещении температуры эффекта с 680 до 620 °C.

Кроме того, в данной системе образуется рибекит $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ ($d: 0,309; 0,253; 0,217; 0,166; 0,131$ нм), который, очевидно, является продуктом реакции магнетита ($\text{Fe}^{3+}_2 \text{Fe}^{2+}\text{O}_4$), входящего в состав «хвостов» обогащения железных руд, и силиката натрия, а также шабазит $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6]2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ($d: 0,93; 0,435; 0,362; 0,324; 0,293$ нм), который, очевидно, является продуктом реакции вьюстита, входящего в состав «хвостов» обогащения железных руд, и силиката натрия.

Следующий состав представлял собой «хвосты» обогащения железных руд, затворенные жидким стеклом с добавлением тонкомолотых техногенных стекол.

В данном случае, как и предыдущем, цементирующие новообразования представлены сульфатными продуктами взаимодействия серной кислоты и пирита, железосодержащих минералов и силикатов натрия. Особенности этого взаимодействия проявились в уменьшении потерь массы при эндоэффекте при 470 °C почти в два раза, по сравнению с первыми двумя составами, в увеличении потерь массы в 1,5–2,0 раза по сравнению с составами с цементно-известковой активизацией при третьем эндоэффекте, относящемуся к пириту, при одновременном смещении температуры эффекта с 680 до 620 °C. Следовательно, активизация пирита силикатами натрия создает вяжущее из продуктов окисления пирита в виде соединений, термически разлагаемых при 620 °C.

Исследованы составы смесей на основе «хвостов» обогащения железных руд, силикатов натрия и техногенных стекол при различных условиях твердения. Результаты показывают, что в воздушных условиях исследованные составы без техногенных стекол после 28 суток твердения не набирают прочность, а содержащие техногенные стекла продолжают набирать прочность.

Проведенные исследования показали, что «хвосты» обогащения железных руд при активизации их известью и цементом позволяют получить материал прочностью до 10 МПа, при активизации силикатами натрия – до 40 МПа, а при активации силикатами натрия и техногенными стеклами – до 60 МПа. Роль вяжущего в таких материалах выполняют активизаторы твердения, дисперсные составляющие «хвостов» и продукты окисления сульфидов. Проведенные исследования новообразований при твердении составов активизированных «хвостов» обогащения показывают возможность получения покрытий автомобильных дорог на их основе.

Не меньший интерес вызывает вопрос замены традиционного речного песка отходами обогащения. Все известные исследования в данном вопросе заключались в изучении свойств бетонов и растворов, в которых была произведена полная замена речного песка на «хвосты» обогащения железных руд. И свойства таких материалов достаточно изучены, что позволило разработать нормативный документ на их применение [3]. Результаты всех известных исследований в этом вопросе позволили сделать один вывод: «хвосты» обогащения железных руд следует «обогащать» – выделять из их состава фракцию менее 0,14 мм, которая составляет около 70 % «хвостов». Вопрос же масштабного использования этой мелкодисперсной фракции до настоящего времени должностным образом не решен.

Однако, как показали результаты исследований (рис.), если производить не полную замену речного песка рядовыми «хвостами» обогащения железных руд, а лишь некоторую его часть в присутствии полиспирта, можно добиться даже значительного увеличения прочности строительных

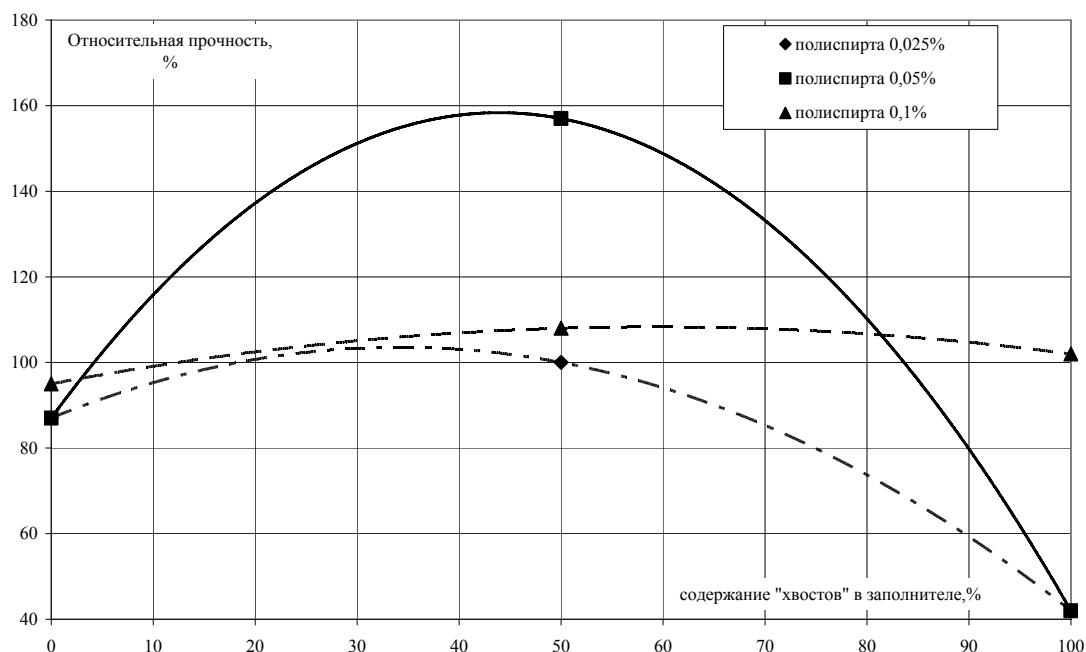


Рисунок – Влияние содержания «хвостов» ГОК в заполнителе на прочность раствора.

растворов. При этом исключается технологическая операция так называемого «обогащения» «хвостов» обогащения железных руд, т. е. используются все фракции «хвостов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко, П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности [Текст] / П. Т. Резниченко, А. П. Чехов. – Днепропетровск : Промінь, 1973. – 94 с.
2. Шишкін, А. А. Бетони на основе шламов обогащення желеzных руд и щелочного компонента [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Шишкін Александр Алексеевич. – Кривий Рог, 1989. – 177 с.
3. ДСТУ Б В.2.7-33-2001. Будівельні матеріали. Пісок кварцево-залізистий і тонкодисперсна фракція для будівельних робіт з відходів гірничо-збагачувальних комбінатів України. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-33-95 ; введ. 01.04.2002. – К. : Держбуд України, 2001. – 12 с.
4. Репп, К. Ю. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения [Текст] / К. Ю. Репп, Л. К. Вахрушев, С. А. Студзинский. – М. : Недра, 1968. – 191 с.
5. Репп, К. Ю. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения [Текст] / К. Ю. Репп. – М. : Недра, 1968. – 72 с.
6. Lawson, R. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen [Текст] / R. Lawson // Chem. rev. – 1982. – V. 82, № 5. – P. 461–497.
7. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] : Учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Вышш. шк., 1981. – 335 с.
8. Термический анализ минералов и горных пород [Текст] : монография / В. П. Иванова [и др.]. ; Геологический ин-т. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.

Получено 14.11.2012

О. О. ШИШКІН, О. О. ШИШКІНА, В. В. ЩЕРБА
ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ
КОМБІНАТІВ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
 Криворізький національний університет

Досліджено склади сумішей на основі відходів збагачення залізних руд, силікатів натрію, техногенних стекол і поліспиртів при різних умовах тверднення. Результати показують, що в повітряних умовах досліджені склади без техногенних стекол після місяця твердіння не набирають міцності, а ті, що містять техногенні скла продовжують набирати міцність. Проведені дослідження показали, що відходи збагачення залізних руд при активізації їх силікатами натрію дозволяють отримати матеріал міцністю,

що перевищує в два рази міцність матеріалу, отриманого на цих відходах, при її активації вапном або цементом, а при активації цих відходів силікатами натрію і техногенними стеклами – в чотири рази і більше. Роль в'яжучого у таких матеріалах виконують активізатори твердиння, дисперсні складові відходів та продукти окислення сульфідів. Проведені дослідження новоутворень при твердинні активізованих відходів збагачення залізних руд показали можливість одержання на їх основі досить якісних будівельних матеріалів.

міцність, відходи збагачення залізних руд, силікати, цемент, поліспирт, активізатори твердиння, будівельні матеріали

ALEXANDER SHISHKIN, ALEXANDRA SHISHKINA, VLADIMIR SCHERBA

FEATURES OF THE USE OF WASTES OF MINING AND PROCESSING

COMBINES IN THE PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS

Krivoy Rog National University

Investigated compounds mixtures on the basis of a waste of enrichment of iron ores, silicates of sodium and man made of glass and polyhydric alcohols under different conditions of hardening have been examined. The results show that the air conditions of the investigated compounds without technological glass after a month of not gaining strength, and containing man-made glass continue to gain strength. Studies have shown, that waste of enrichment of iron ore, by activation of their silicates of sodium, allow you to get the material strength, exceeding twice the strength of the material obtained on the data of the wastes, when their activation of lime or cement, and with the activation of the waste silicates of sodium and man-made glass – four times or more. The role of the binder in such materials are energizers hardening, disperse the components of the waste and products of oxidation of sulphides. Studies of neoplasms of the hardening of the activated waste of enrichment of iron ores have shown the possibility of obtaining on their basis of a sufficiently high quality construction materials.

strength, wastes of enriching of iron-stones, silicates, cement, polyalcohol, aktivizers of hardening, build materials

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

Шишкіна Олександра Олександровна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і вироби.

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

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

Шишкіна Александра Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

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

Alexander Shishkin – ScD (Eng.), professor, department chairman, Technology of Building Products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Academician of Academy of Mountain sciences of Ukraine. Scientific interests: properties of build materials and wares.

Alexandra Shishkina – Phd (Eng.), associate professor, Technology of Building Products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.

Vladimir Scherba – post graduate student, Technology of Building products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.

УДК 666.941.2

В. Н. ДЕРЕВЯНКО^a, А. П. ПОЛТАВЦЕВ^a, А. А. МАКСИМЕНКО^a, Н. В. КОНДРАТЬЕВА^b

^a Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, Днепропетровск, ^b Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

ФІЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕЗІАЛЬНОГО КАМНЯ

Установлено, что в процессе формирования структуры магнезиального камня в зависимости от концентрации в растворе MgO (4,0–5,4 г/л) и раствора MgCl₂ плотностью ρ = 1,18 г/см³ в практически нейтральной среде происходит формирование двух модификаций оксигидрохлоридов магния, если же концентрация раствора MgO составляет 20 г/л, а плотность раствора MgCl₂ ρ = 1,28 г/см³ (кислая среда), то происходит образование следующих кристаллогидратов MgO·MgCl₂·13H₂O и 5MgO·MgCl₂·11H₂O. При данном составе новообразований формируется более плотная и прочная структура магнезиального камня. Изучены физико-технологические характеристики смесей из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности. Рентгенофазовый анализ и электронномикроскопические исследования показали, что оксид магния полностью перешел в оксигидрохлориды магния. В структуре камня, образованного магнезиальным вяжущим и бишофитом с ρ = 1,28 г/см³, к 28 суткам гидратации кристаллизуется в 2 раза больше пентокиси гидрохлорида и более чем 10 раз триоксигидрохлорида, чем в структуре камня на цементе и бишофите с ρ = 1,18 г/см³.

магнезиальное вяжущее, суспензии MgO, растворы MgCl₂, формирования структуры магнезиального камня, физико-технологические характеристики смесей

АКТУАЛЬНОСТЬ

В Украине существует неоправданное использование портландцемента – его применяют даже там, где с теми же результатами можно было бы использовать вяжущие, получаемые при более низких температурах с меньшими затратами энергии.

Изделия на основе магнезиального цемента могут заменить не менее 10 % продукции, производимой на основе портландцемента. Особенно это важно при устройстве и эксплуатации полов. Так, полы на основе портландцемента свойственно трещинообразование при твердении, в то время как в полах на основе магнезиального цемента удачно сочетаются высокая прочность при изгибе, растяжении, сжатии, ударе, износстойкость, негорючность, беспыльность, адгезия к различным основаниям, антиэлектростатичность, маслобензостойкость, высокая технологичность производства работ.

Однако для широкого использования таких полов в строительстве необходимо добиться их высокой водостойкости и безусадочности. Поэтому разработка магнезиальных вяжущих и составов на их основе, обладающих повышенной водостойкостью и пониженной деформативностью, является актуальной научной и производственной задачей.

Основные проблемы разработки магнезиальных вяжущих и составов на их основе можно разделить на три группы:

– определение параметров режимов обжига, позволяющих контролировать плотность и размеры кристаллов магнезиальных вяжущих. Так, кристаллы оксида магния в магнезиальном вяжущем строительного назначения должны иметь размер от 38 до 43 нм. Только в этом случае в полной мере обеспечивается высокое качество строительных изделий. Однако составы пород различных месторождений не могут быть идентичными, поэтому в каждом конкретном случае необходимо определять оптимальный режим обжига для получения кристаллов необходимых размеров;

– влияние концентрации суспензии MgO и раствора MgCl₂ при гидратации на структуру и физико-механические свойства магнезиального камня;

– разработка и модификация составов растворов и бетонов на основе магнезиальных вяжущих с целью улучшения эксплуатационных характеристик.

© В. Н. Деревянко, А. П. Полтавцев, А. А. Максименко, Н. В. Кондратьева, 2013

Вопросы влияния процесса обжига на размеры кристаллов и структуру магнезиального камня рассмотрены в предыдущих публикациях. В настоящей статье рассмотрим исследование проблем второй группы и проводимых исследованиях вузовской наукой [2, 4], в том числе ПГАСА, по разработке и применению магнезиальных вяжущих.

В процессе исследований нами было установлено, что при взаимодействии суспензии MgO низкой концентрации от 4,0 до 5,4 г/л и раствора MgCl₂ плотностью $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$ (2,5 моль/л) в практически нейтральной среде фиксируется формирование двух оксигидрохлоридов магния. С увеличением концентрации MgO суспензии до 20 г/л и раствора MgCl₂ плотностью $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ (4,3 моль/л) в кислой среде (рН от 5 до 4) в возрасте 28 суток проходит повторное одновременное образование при MgO·MgCl₂·13H₂O и 5MgO·MgCl₂·11H₂O. Такая структура камня должна быть более прочной, чем аналогичная по новообразованиям и сформированная на основе менее концентрированных компонентов, т. к. известно, что повышение плотности раствора MgCl₂ выше $\rho = 1,176 \text{ г}/\text{см}^3$ (1,18) вызывает значительное увеличение прочности камня и снижение скорости схватывания теста.

В то же время прочность и другие свойства камня зависят от температуры и времени обжига магнезита, а также количества MgO в составе матрицы (избыток MgO способствует трещинообразованию при твердении раствора). Еще в бывшем СССР проводилась работа по изучению зависимости прочности от отношения MgO к раствору MgCl₂ различной концентрации [1; 5]. Так, на диаграмме (рис. 1) видно, что прочность образцов в возрасте 28 суток возрастает при повышении концентрации раствора и увеличении отношения содержания MgO к раствору MgCl₂ от 0,5 до 1,6.

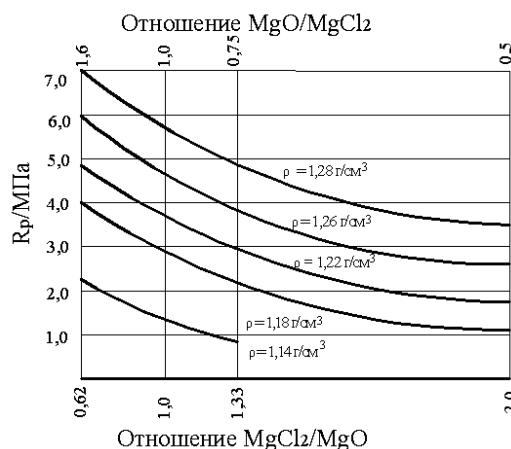


Рисунок 1 – Изменение прочности при растяжении магнезиального камня в зависимости от отношения магнезиального порошка к раствору MgCl₂ различной плотности.

Аналогичные результаты были получены в работе [3] при затворении магнезиального цемента раствором MgSO₄.

Из рисунка 1 видно, что прочность магнезиального камня, в данном случае прочность при растяжении, достигает наибольшего значения при использовании раствора MgCl₂ высокой концентрации ($\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$) и соотношении MgO к MgCl₂ в матрице равной 1,6. При сохранении такого соотношения компонентов, используя раствор хлористого магния меньшей концентрации ($\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$), образуется камень с низкой прочностной характеристикой. Для подтверждения этих значений был проведен расчет состава компонентов матрицы, изготовлены образцы на основе расчётов и на основании последующих испытаний установлено основные технические свойства магнезиального камня. Первым определили состав матрицы с компонентами высокой концентрации.

Определили концентрацию раствора MgCl₂ в процентах по формуле:

$$C_{\text{MgCl}_2\%} = \frac{C_M \cdot M_{\text{MgCl}_2} \cdot 100}{\rho \cdot p - p_a \cdot M_{\text{MgCl}_2}},$$

где $C_M \cdot M_{\text{MgCl}_2}$ – молярность раствора;
 ρ_{MgCl_2} – истинная плотность раствора;
 M_{MgCl_2} – молярная масса MgCl₂;

Тогда

$$C_{MgCl_2\%} = \frac{4,3 \cdot 95,213}{1,28 \cdot 10} = \frac{409,42}{12,8} = 31,9859 = 32\%.$$

Т. е. в каждом 100 г раствора содержится 32 г MgCl₂ и 68 г H₂O.

В структуре магнезиального камня оба оксигидрохлорида магния образовались при взаимодействии 20 г MgO и 57 мл раствора MgCl₂ концентрации 4,3 моль/л, тогда масса раствора MgCl₂ равна:

$$M_{MgCl_2} = 1,28 \cdot 57 = 72,96 \text{ г.}$$

В реакцию вступили 20 г MgO и 57 мл раствора MgCl₂ ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$), тогда 20 г MgO + 72,96 г MgCl₂ = 20 г + (72,96 · 0,32) = 20 + 23,35 + (72,96 – 23,35) = 20 MgO + 23,55 MgCl₂ + 49,61 Cl₂H₂O.

Если представить расход компонентов в кг, тогда сумма компонентов выглядит так:



Определили расход материалов по объему:

$$V_{MgO} = \frac{m_{MgO}}{\rho_{OHMgO}} = \frac{20 \text{ кг}}{1,25 \text{ кг/м}^3} = 16 \text{ л};$$

$$V_{Cl_2} = \frac{m_{MgCl_2}}{\rho_{OHMgCl_2}} = \frac{23,35}{2,325} = 10,04 \text{ л};$$

$$V_{H_2O} = \frac{49,61}{1} = 49,61 \text{ л.}$$

где ρ_{MgO} – оптимальная насыпная плотность в виброуплотненом состоянии среднеобожженного ($t = 970–1000^\circ\text{C}$) магнезита, равна 1 250 кг/м³ [6];

ρ_{OHMgCl_2} – оптимальная насыпная плотность дробленого плавленого MgCl [7].

Заметим, что соотношение между $V_{MgO} = V_{Cl_2} = 16,00/10,04 = 1,6$.

При определении расхода материалов на замес смесителя использовали методику расчета строительных растворов [7].

Установили соотношение компонентов по объему и приняли объем вяжущего за 1.

$$V_{MgO} : V_{Cl_2} : V_{H_2O};$$

$$\frac{V_{MgO}}{V_{MgO}} : \frac{V_{MgCl_2}}{V_{MgO}} : \frac{V_{H_2O}}{V_{MgO}} = 1 : m : n = \frac{16}{16} : \frac{10,04}{16} : \frac{49,61}{16} = 1 : 0,6275 : 3,10.$$

Определив сумму частей: $\Sigma\chi = 1 + 0,6275 + 3,10 = 4,728$, установили соотношение между MgO и MgCl₂ = 1,000 / 0,627 = 1,595 = 1,6.

Соотношение совпадает с показателями на рисунке 1, где максимальная прочность при растяжении $R_{pac} = 7 \text{ МПа}$ формируется при соотношении магнезиального цемента к раствору MgCl₂ плотностью $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$, равному 1,6.

Расчет компонентов по объему на замес стандартного смесителя СБ-138 по загрузке ($V_{CB} = 1500 \text{ л}$) [8] произвели по формуле:

$$V_{MgO}^{CB} = \frac{V_{CB} - A_{\text{загрузка}}}{\Sigma \text{частей}} \times \chi_{MgO} = \frac{1500}{4,728} \times 1 = 317,2588 \text{ л};$$

$$V_{MgCl_2}^{CB} = \frac{1500}{4,728} \times 0,6275 = 199,0 \text{ л};$$

$$V_{H_2O}^{CB} = \frac{1500}{4,728} \times 3,10 = 983,5 \text{ л.}$$

Для установления процентного отношения компонентов (например, на лабораторный замес) определили массу MgO на замес смесителя:

$$M_{MgO}^{CB} = V_{MgO}^{CB} \times \rho_{OHMgO} = 317,2588 \times 1,25 = 396,57 \text{ кг.}$$

И учитывая соотношение между MgO и MgCl₂ равное 1,6, установили массу раствора MgCl₂:

$$396,57 / 1,60 = 247,858 \text{ кг.}$$

Приняв сумму MgO и MgCl₂ (в кг) 396,570 + 247,858 = 644,488 кг за 100 % определили процентное содержание оксида магния:

$$\begin{array}{r} 644,488 - 100 \% \\ 396,57 - X \\ \hline X = 396,57 / 644,428 = 61,54 \% \text{ (т. е. MgO).} \end{array}$$

Тогда процентное содержание MgCl₂×6H₂O составило:

$$100 \% - 61,54 \% = 38,46 \%.$$

Таким образом, соотношение MgO : MgCl₂6H₂O составило 61,54 : 38,46, что совпадает с рекомендациями В. В. Шелягина [8], в которых соотношение MgO лежит в пределах 62÷67, а в MgCl₂6H₂O от 38 до 33 %.

Оба оксигидрохлорида образуются также при C_{mgo} = 4,0–5,4 г/л и концентрации раствора MgCl₂, равной 2,5 моль/л. Расчет состава с компонентами меньшей концентрации производим аналогично, поэтому приводим только его окончание. Приняв сумму MgO и MgCl₂ (в кг) : 257,357 + 160,359 = 418,234 кг за 100 % определили процентное содержание оксида магния:

$$\begin{array}{r} 418,234 - 100 \% \\ 257,375 - X \\ \hline X = 257,375 / 418,234 = 61,5385 = 61,54 \% \end{array}$$

Тогда процентное содержание MgCl₂×6H₂O составило:

$$100 \% - 61,54 \% = 38,46 \%.$$

Таким образом, если соотношение между магнезиальным цементом и бишофитом составляет 1,6, то в процентах это выглядит как 61,54 % : 38,46 %, независимо от концентрации раствора MgCl₂ ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ или $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$).

Далее провели исследования по определению влияния плотности бишофита ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) на прочность и другие технические свойства магнезиального камня.

Для изготовления образцов кусковой саткинский магнезит обжигали в шахтной электрической печи при $t = 970 \div 1000^\circ\text{C}$ (при такой температуре формируются кристаллы MgO с размером 38–43 км), измельчали в лабораторной мельнице до остатка на сите 008 не более 15 %, после чего смешивали с раствором MgCl₂ подготовленных концентраций ($\rho = 1,28$ и $1,18 \text{ г/см}^3$) в указанных выше пропорциях. После определения нормальной густоты и сроков схватывания формировали кубики 7,07×7,07×7,07 см, балочки 4×4×16 см, восьмерки сечением 2×2 см и рабочей частью длиной 8 см.

Образцы твердели в соответствии с требованиями ГОСТ 1216-87 на воздухе при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности $W_{\text{отн}} = 65 \pm 3 \%$. После твердения и распалубки, образцы подвергались оценке на трещиностойкость и испытанию на прессах П-10; П-20; П-40; П-60, испытательной машине на изгиб 2035П-0,5, модернизированной машине АИМА-5-2 (для определения R_{растяж}). Порошки, изготовленные из боя испытательных образцов, исследовались с помощью рентгенофазового, ДТГ и электронно-микроскопического анализов, результаты которых приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1 – Физико-технологические характеристики смесей из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ серии образцов п/п	T обжига MgCO ₃ , °C	Размер кристал- лов MgO, нм	Плотнос. раствора MgCl ₂ , ρ (г/см ³)	Соотно- шение MgO : MgCl ₂ , %	Норма льная густота смеси, %	Сроки схватывания смеси, час, мин.		Степень гидратации MgO, в % за время, час, сут.				Средняя плотность образцов (кг/м ³)
						нача- ло	конец	10	1	7	28	
1÷24	970	38÷43	1,28	61,54÷38,4	44,6	2 ч 45	4 ч 10	84	85	87	92	1 920
241÷48	970	38÷43	1,18	61,54÷38,46	39,5	2 ч 50	4 ч 30		64	77	83	1 870

Оценка структуры магнезиального камня в возрасте 28 суток, сформированного реакцией магнезиального цемента и раствором MgCl₂ плотностью $\rho = 428 \text{ г/см}^3$, представлена на рисунках 1, 2, 3.

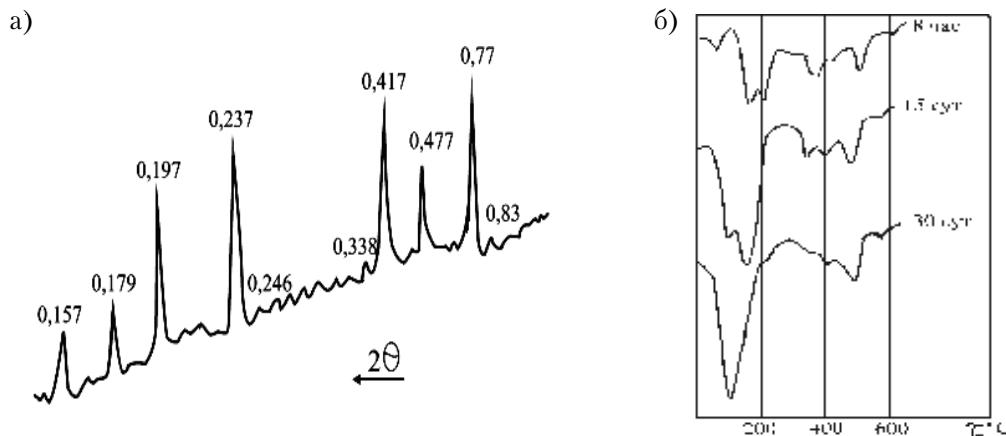
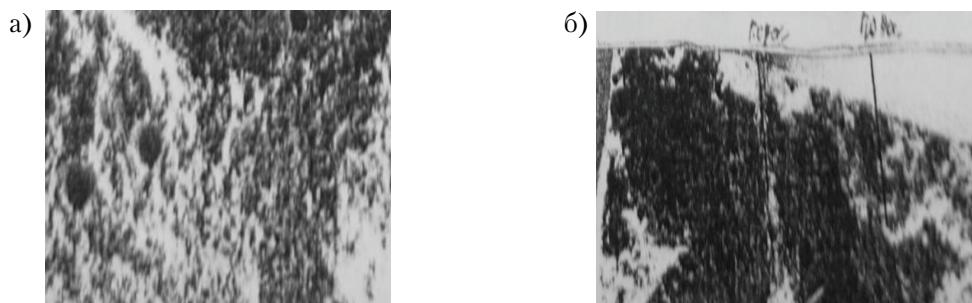
Как видно из рисунка 2, оба вида анализа фиксируют отсутствие в структуре магнезиального камня оксида магния к 28 суточному возрасту (т. е. MgO полностью прореагировал). Макроскопический анализ образцов камня представлен на рисунке 3.

Таблица 2 – Фазовый состав магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ серий образцов п/п	T обжига MgCO ₃ , °C	Размер кристаллов MgO, н.м.	Плотность раствора MgCl ₂ , ρ (г/см ³)	Содержание Mg(OH) ₂ при твердении камня, % за период, час, сут			Содержание 5MgOMgCl ₂ ·13H ₂ O при твердении, % за период			Содержание 3MgOMgCl ₂ ·11H ₂ O при твердении, % за период			Содержание непрореагированного состава при твердении, % за период		
				1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
1÷24	970	38÷43	1,28	6,5	5,0	4,0	49	55	62	23	25	26,5	21,3	15	7,5
25÷48	970	38÷43	1,28	21	26	32	29	35	62	6,5	4,5	4,0	43,5	35,5	29

Таблица 3 – Механические характеристики магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ серии образцов п/п	T обжига MgCO ₃ , °C	Размер кристаллов MgO, н.м.	Плотность раствора MgCl ₂ , ρ (г/см ³)	Соотношение MgO:MgCl ₂ , %	Усредненные прочностные характеристики, МПа, в возрасте, суток						Коэффициент размягчения, Кр	Склонность к растрескиванию		
					R _{сж}			R _{изг}						
					1	28	1	28	1	28				
1÷240	970	38÷43	1,28	61,54:38,46	19,4	38,7	3,5	2,2	2,8		0,63	нет		
241÷480	970	38÷43	1,18	61,54:38,46	17,3	25,2	2,6	8,7	1,9	3,8	0,52	да		

**Рисунок 2 – Рентгенограммы: а – гидроксид магния Mg(OH)₂ (d = 0,477; 0,237; 0,187 н.м.); пентооксигидрохлорид магния MgO·MgCl₂·13H₂O (d = 0,77; 0,417; 0,197 н.м.); триоксигидрохлорид магния 3MgO·MgCl₂·11H₂O (d = 0,83; 0,338; 0,246 н.м.); термограммы б – 1 – Mg(OH)₂, образован за 8 часов; 2 – пентооксигидрохлорид магния 5MgO·MgCl₂·13H₂O образован от 8 часов до 25 суток; 3 – триоксигидрохлорид магния 3MgO·MgCl₂·11H₂O, образован от 25 до 30.****Рисунок 3 – Фотографии макроструктуры образцов: а – магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента и бишофита с ρ = 1,18 г/см³; б – магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента и бишофита с ρ = 1,28 г/см³.**

На рисунке За видно, что диаметр пор составляет в основном 4 мм и средняя плотность камня $\rho_0 = 1\,870 \text{ кг}/\text{м}^3$. На рисунке Зб диаметр пор составляет менее 1 мм, а средняя плотность камня достигает $1\,920 \text{ кг}/\text{м}^3$. В то же время микрофотографии сколов образцов идентичны, поэтому предоставлен один микроснимок, на котором микроструктура камня имеет волокнисто-тонкозернистую формуацию (рис. 4).

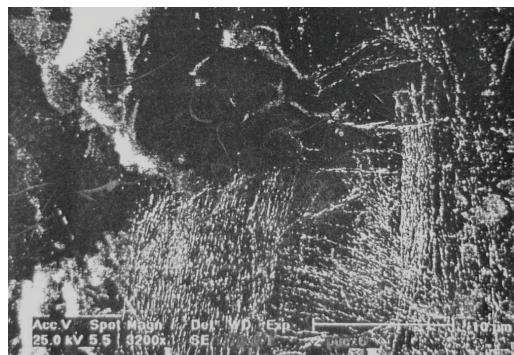


Рисунок 4 – Электронно-микроскопическая фотография, скол образца магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента и бишофита с $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$.

Итак, при сравнении структур магнезиального камня, образующихся при взаимодействии магнезиального цемента и бишофита с различной плотностью ($\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$), по сформированных одинаковыми новообразованиями, были установлены основные следующие положения:

1) при увеличении плотности роста $\text{Mg}(\text{OH})_2$ от $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$ до $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ увеличивается скорость гидратации MgO на 10–20 % (табл. 1);

2) увеличивая плотность затворителя до $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$, снижается процентное содержание в камне $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в различные сроки твердения, от 5 до 8 раз, т. е. с 32 до 4 % (в 28 суточном возрасте, табл. 2);

3) количественным методом рентгенофазового анализа определено, что при увеличении плотности бишофита до $1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ в камне образуется $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot13\text{H}_2\text{O}$ больше от 2,5 до 1,68 раза, а $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot11\text{H}_2\text{O}$ от 3,5 до 13 раз больше, чем в структуре, образованной цементом и бишофитом $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$ (табл. 2).

4) в непрореагированном остатке примерно 13 % составляет форстерит, а остальное MgO . Но к 28 суткам твердения смеси цемента с бишофитом $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ определено, что оксид магния практически не остается и поэтому на лепешках отсутствуют волосяные трещины в отличие от образцов камня на цементе и бишофите с $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$, где наблюдались сквозные трещины;

5) в структуре камня, образованного цементом и бишофитом с $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ к 28 суточному твердению кристаллизируется примерно в 2 раза больше пентооксигидрохlorida и более чем в 10 раз больше триоксигидрохlorida, чем в структуре камня на цементе и бишофите с $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$, что отражается на разнице в показателях прочностных характеристик (табл. 3), хотя и не пропорционально;

6) водостойкость обеих структур камня оказалась меньше нормативных требований ($\leq 0,8$), поэтому для повышения Кр, в дальнейшем, необходимо в состав смеси цемента с раствором MgCl_2 $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ вводить специальные модификаторы.

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать главный вывод: разработанный состав на основе обожженного при $t = 970^\circ$ магнезита и раствора MgCl_2 с $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{см}^3$ может быть использован в качестве матрицы для изготовления композиционных материалов строительного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ваганов, А. П. Ксиолит [Текст] / А. П. Ваганов. – Ленинград-Москва : Госстройиздат, 1959. – 141 с.
2. Войтович, В. А. Полы на основе магнезиальных вяжущих веществ [Текст] / В. А. Войтович, П. В. Спирин // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 8–9.
3. Килессо, С. И. Декоративный бетон в архитектуре [Текст] / С. И. Килессо, под ред. А. А. Мамуровского ; Лаборатория отделочных работ. – М. : изд-во Акад. архитектуры СССР, 1941. – 80 с.
4. Крамар, Л. Я. Особенности твердения магнезиального вещества [Текст] / Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов // Цемент. – 2006. – Сентябрь–октябрь. – С. 58–61.
5. Крамар, Л. Я. О требованиях стандарта к магнезиальному вяжущему строительного назначения [Текст] / Л. Я. Крамар // Строительные материалы. – 2006. – № 1. – С. 54–56.

6. Полтавцев, А. П. Строительные растворы [Текст] : Методические указания к научно-исследовательской работе студентов / А. П. Полтавцев, С. В. Василенко. – Днепропетровск : ПГАСИА, 2003. – 27 с.
7. Производство сборных железобетонных изделий [Текст] : Справочник / Под редакцией К. В. Михайлова и К. М. Королева. – М. : Стройиздат, 1989. – 447 с.
8. Шелягин, В. В. Магнезиальный цемент [Текст] / В. В. Шелягин. – М. : Госстройиздат, 1933. – 107 с.

Получено 15.11.2012

В. М. ДЕРЕВ'ЯНКО ^a, А. П. ПОЛТАВЦЕВ ^a, А. А. МАКСИМЕНКО ^a,
Н. В. КОНДРАТЬЄВА ^b

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕЗІАЛЬНОГО КАМЕНЮ

^a Придніпровська державна академія будівництва і архітектури, ^b Український державний хіміко-технологічний університет

Встановлено, що в процесі формування структури магнезіального каменю залежно від концентрації у розчині MgO (4,0–5,4 г/л) і розчину $MgCl_2$ щільністю $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{cm}^3$ в практично нейтральному середовищі формуються дві модифікації оксигідрохлоридів магнію, якщо концентрація розчину MgO складає 20 г/л, а щільність розчину $MgCl_2$ $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{cm}^3$ (кисле середовище), то кристалізуються наступні кристалогідрати $MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ і $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$. При такому складі новоутворень формується більш щільна і міцна структура магнезіального каменю. Вивчені фізико-технологічні характеристики сумішей із магнезіального цементу, затвореного бішофітом різної щільноті. Рентгенофазовий аналіз і електрономікроскопічні дослідження показали, що оксид магнію повністю переходить в оксигідрохлориди магнію. У структурі каменю, утвореного магнезіальним в'яжучим і бішофітом з $\rho = 1,28 \text{ г}/\text{cm}^3$, за 28 діб гідратації кристалізується у 2 рази більше пентоокису гідрохлориду і більш ніж 10 раз тріоксигідрохлорида, ніж у структурі каменю на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г}/\text{cm}^3$.

магнезіальні в'яжучі, сусpenзії MgO , розчини $MgCl_2$, формування структури магнезіального каменю, фізико-технологічні характеристики сумішей

VIKTOR DEREVIANKO ^a, ALEXANDER POLTAVTSEV ^a, ANDREI MAKSIMENKO ^a,
NATALIA KONDRATYEVA ^b

PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIA STONE

^a Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Ukrainian State University of Chemical Technology

It has been found out in the process of formation of the structure of magnesium stone, depending on the concentration in the solution MgO (4,0–5,4 g / l) and $MgCl_2$ solution density $\rho = 1,18 \text{ g}/\text{cm}^3$ almost neutral environment is the formation of two modifications oxyhydrochloride magnesium, but if the concentration of the solution MgO is 20 g / l, and the density of the solution $MgCl_2$ $\rho = 1,28 \text{ g}/\text{cm}^3$ (acidic), then the formation of the following crystalline $MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ is the $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$. With this composition tumors formed more dense and solid structure of magnesia stone have been formed. The physical – technological characteristics of mixtures of magnesia cement, mixing bischofite different densities have been examined. X-ray phase analysis and electron-microscopic researches have shown that magnesium oxide was entirely in oxyhydrochloride magnesium. In the structure of the stone, formed by magnesia astringent and bischofite with $\rho = 1,28 \text{ g}/\text{cm}^3$ at 28 days of hydration. It has been crystallized pentoxyde of hydrochloride and more than 10 times trioxi hydrochloride than in the structure of stone and cement Bisofit with $\rho = 1,18 \text{ g}/\text{cm}^3$.

magnesia binder, suspensions MgO , solutions $MgCl_2$, structure formation of magnesia stone, physical technological characteristics of mixtures

Дерев'янко Віктор Миколайович – директор інституту ІЕБЖД Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, д. т. н., професор кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Полтавцев Олександр Петрович – к. т. н., доцент кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини.

Максименко Андрій Анатолійович – інженер, аспірант кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини.

Кондратьєва Наталія Вікторівна – к. т. н., доцент кафедри мінеральних в'яжучих Українського державного хіміко-технологічного університету. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини.

Деревянко Виктор Николаевич – директор института ИЭБЖД Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры, д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья.

Полтавцев Александр Петрович – к. т. н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья.

Максименко Андрей Анатольевич – инженер, аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья.

Кондратьєва Наталья Вікторовна – к. т. н., доцент кафедры минеральных вяжущих Украинского государственного химико-технологического университета. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья.

Viktor Derevianko – Director of the institute AESVF, Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, PhD., professor of the Department Technology Construction Materials, Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnipropetrov'sk, Ukraine. Scientific interests: development of effective technologies of processing of tehnogennogo raw material.

Alexander Poltavtsev – PhD in Technical Science, associate professor Technology Construction Materials Department, Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, city of Dnipropetrov'sk, Ukraine. Scientific interests: development of effective technologies of processing of man-triggered raw material.

Andrei Maksimenko – engineer, post graduate student, Technology Construction Materials Department, Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnipropetrov'sk, Ukraine. Scientific interests: development of effective technologies of processing of tehnogennogo raw material.

Natalia Kondratyeva – PhD in Technical Science, Associate Professor, Mineral Binders Department, Ukrainian State University of Chemical Technology, Candidate of Technical Sciences, city of Dnipropetrov'sk, Ukraine. Scientific interests: development of effective technologies of processing of man-triggered raw material.

УДК 532.7: 532.783: 539.213

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ^а, О. В. АЛЕКСАНДРОВА^а, И. В. ГРИЦУК^б, Ю. В. КОСТАНДА^а, Н. П. НАГОРНАЯ^с,
В. А. ПОСТНИКОВ^а, О. В. СОБОЛЬ^а, С. А. ФРОЛОВА^а, Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ^а, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА^а,
Т. В. МОЗГУНОВА^а**

^а Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^б Донецкий государственный институт
железнодорожного транспорта, ^с Донецкий национальный университет экономики и торговли
им. М. Туган-Барановского

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В работе показаны этапы развития кластерно-коагуляционной модели кристаллизации жидкостей. Данная модель базируется на результатах экспериментальных исследований фазовых превращений методами термического анализа (ЦТА, ДТА, ТГА, СТА), рентгеноструктурного анализа, спектроскопии, оптической микроскопии и др. Объектами исследований были многочисленные химические элементы и химические соединения, металлические сплавы, водные растворы солей, кристаллогидраты, низкомолекулярные органические соединения и их смеси, аморфные тела. В отличие от классической флуктуационной модели кластерно-коагуляционная теория исходит из тесной взаимосвязи структуры жидкой фазы вблизи температуры плавления со структурой кристаллов. Доказывается, что затвердевание жидкости происходит путем образования кристаллоподобных кластеров и зародышей, которые при их критической концентрации коагулируют, вызывая на первом этапе взрывную кристаллизацию, переходящую в изотермическую при температуре плавления.

плавление, кристаллизация, кинетика, термодинамика, расплавы, переохлаждение, перегрев, кластеры, зародыши, коагуляция, термический анализ, термограммы, энергия Гиббса, энталпия, диаграммы состояния

По вопросам кристаллизации в литературе накоплен громадный материал как в виде конкретных исследований того или иного вещества, так и в виде обобщающих монографий обзорного и теоретического характера, одно лишь перечисление которых заняло бы достаточно много места. Их анализ свидетельствует о том, что в настоящее время имеются ясные представления о механизмах массовой кристаллизации и роста монокристаллов и разработаны научно обоснованные методы управления структурой и свойствами твердой фазы. Тем не менее, эти же работы говорят о многочисленных противоречиях результатов, полученных для одних и тех же веществ с применением различных методов и методик, об отсутствии планомерного подхода к изучению разных веществ с учетом периодичности молекулярного и кристаллического строения, полиморфизма, изоморфизма и пр. Все это сказывается на развитии теории кристаллизации, которая до сих пор основывается на флуктуационной модели. Кроме того, в классической теории кристаллизации практически не учитывается кластерная структура жидкости вблизи температуры плавления и её связь со структурой твердой фазы.

Процесс кристаллизации состоит из ряда последовательных этапов: зародышеобразования, роста зародышей, их слияния и т.н. массовой кристаллизации. Механизмы каждого этапа затвердевания хорошо известны. Классическая теория зародышеобразования при кристаллизации расплавов была создана Гиббсом [1], Фольмером [2] и Косслем [3]. Она основана на предположении, что в результате флуктуации в переохлажденной фазе можно преодолеть энергетический барьер зародышеобразования, обусловленный формированием поверхности кристалла. Исходя из этих предположений и теории абсолютных скоростей реакций [4–5], Торнбалл и Фишер [6] вывели классическую формулу для скорости зародышеобразования

$$I = (1/V)dN/dt = (N_0 kT/h)\exp(-(\Delta G + \Delta G_\eta)/n kT). \quad (1)$$

© В. Д. Александров, О. В. Александрова, И. В. Грицук, Ю. В. Костанда, Н. П. Нагорная, В. А. Постников,
О. В. Соболь, С. А. Фролова, Н. В. Щебетовская, Е. А. Покинтелица, Т. В. Мозгунова, 2013

Скорость I показывает, какое число зародышей образуется в секунду из N незакристаллизованных молекул в результате одиночного акта кристаллизации, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, n – число молекул в зародыше. Второй член в экспоненте уравнения (1) представляет собой свободную энергию активации ΔG_η процессов диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние. Для веществ, склонных к стеклованию, выражение ΔG_η находят из формулы [7] $\Delta G_\eta = kT(a + b/(T - T_c))$, где a, b – const, T_c – температура стеклования.

Разность энергий Гиббса ΔG сосуществующих фаз указывает на направление фазового превращения и равна работе образования новой фазы, например, при переходе расплав (L) \rightarrow кристалл (S), $A_{S,L} = |\Delta G| = |G_L - G_S|$.

Еще одной важной кинетической характеристикой является массовая кристаллизация и связанная с ней степень кристалличности η , которая зависит от скорости зародышеобразования $I = (1/V)(dN/dt)$ (V – объем, N – число зародышей), скорости роста зародышей v , инкубационного периода τ_i , степени переохлаждения ΔT^- .

Макроскопическое описание зависимости степени кристалличности η от времени t было дано Колмогоровым [8], Джонсоном и Мэлом [9], Аврами [10]. Уравнение Аврами – Колмогорова

$$\eta = 1 - \exp[-Z(t - \tau_i)]^n \quad (2)$$

позволяет вычислять относительную долю η закристаллизованного объема V по отношению ко всему объему V вещества:

$$\eta = V_x/V. \quad (3)$$

Константа кристаллизации Z связана со скоростью зародышеобразования I и скоростью роста зародышей v . Например, для кубических зародышей $Z = Iv^3$. Показатель Аврами n , характеризует морфологию кристаллов и тип кристаллизации, а τ_i – инкубационный период зародышеобразования.

Проанализируем поэтапно перечисленные выше характеристики процесса кристаллизации. В основе термодинамических представлений о фазовых превращениях первого рода (плавления, кристаллизации, полиморфных превращений) лежит анализ зависимости изобарно-изотермического потенциала (или свободной энергии Гиббса) от температуры, давления, концентрации и др. На рис. 1 показана зависимость энергии Гиббса для кристалла G_s и расплава G_L от температуры T для равновесного фазового превращения, происходящего при температуре плавления T_L . Кристаллическая и жидккая фазы находятся в равновесии лишь при T_L . С изменением температуры в ту или иную сторону от T_L разность энергий Гиббса $\Delta G = G_s - G_L$ меняет знак. При $T > T_L$, $\Delta G > 0$ устойчива жидкая фаза, а при $T < T_L$, $\Delta G < 0$ стабильна твердая фаза. Такой фазовый переход, происходящий в точке T_L без переохлаждения ($\Delta T^- = 0$), является равновесным. В данном случае при охлаждении расплава кривая $G(T)$ будет идти по пути abe (рис. 1).

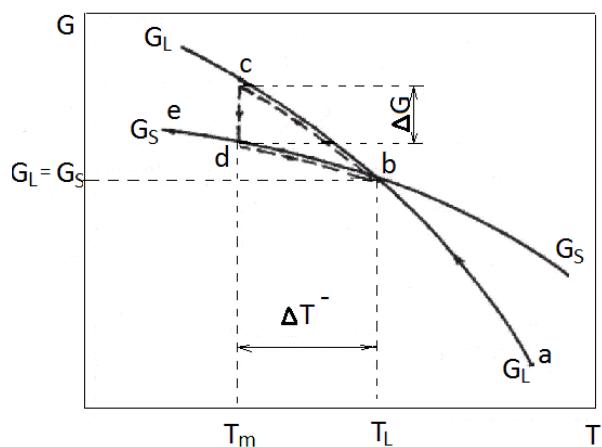


Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для твердой (G_s) и жидкой (G_L) фаз. Показаны пути равновесной abe и неравновесной кристаллизации $abcdbe$.

Однако в определенных условиях для тех же веществ могут наблюдаться отклонения от указанных равновесий. Известны эффекты перегрева кристалла при плавлении и значительного переохлаждения расплава при кристаллизации. В последнем случае энергия Гиббса G по мере охлаждения расплава будет меняться по пути $abcdebe$. Область температур от T_L до начала кристаллизации T_m называется предкристаллизационным физическим переохлаждением $\Delta T^- = T_L - T_m$, а состояние жидкости в этом интервале – метастабильным.

Термодинамическими параметрами, имеющими наибольшее практическое значение при изучении кристаллизации, являются изменения объема ΔV и энтропии ΔS на единицу массы. С геометрической точки зрения эти величины соответствуют пересечению касательных к поверхностям свободной энергии:

$$\Delta V = (\partial G_L / \partial p)_T - (\partial G_S / \partial p)_T, \quad -\Delta S = (\partial G_L / \partial T)_p - (\partial G_S / \partial T)_p.$$

Энергии G_L и G_S , связанные с энталпийей H и энтропией S соответствующих фаз ($G_L = H_L - TS_L$, $G_S = H_S - TS_S$), в классической теории фазовых равновесий не зависят друг от друга.

При фазовом превращении

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (4)$$

При температуре плавления $\Delta S = \Delta H / T_L$, следовательно ΔG есть функция переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T (T < T_L)$

$$\Delta G = \Delta H \Delta T^- / T_L, \quad (5)$$

где ΔH – энталпия плавления.

На первом этапе (на стадии зародышеобразования) основной термодинамической проблемой является определение критических размеров зародышей l_k и работы их образования A_k . В упрощенной форме для идеального гомогенного зародыша кристалла рассматривается выражение [4–6]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F, \quad (6)$$

состоящее из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_F составляющих.

Элементарный анализ показывает, что работа A_k для критического размера l_k зародыша кристалла кубической формы, устойчивого к дальнейшему росту, равна

$$A_k = 32\sigma_{SL}^3 / \Delta\mu_V^3 = 32\sigma_{SL}^3 / T_L^2 / \rho^2 \Delta H^2 (\Delta T^-)^2, \quad (7)$$

а сам критический размер равен

$$l_k = 4\sigma_{SL} / \Delta\mu_V = 4\sigma_{SL} / T_L / \rho \Delta H \Delta T^-, \quad (8)$$

где $\Delta\mu_V$ – изменение химического потенциала при фазовом превращении,

σ_{SL} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав-кристалл,

ρ – плотность.

Из выражений (7) и (8) следует, что величины l_k и A_k уменьшаются при увеличении ΔT^- , а зависимость ΔG от размеров зародышей l описывается кривой с максимумом (рис. 3, кривая 1).

В литературе неоднократно предпринимались попытки учета температурной и размерной зависимости параметров σ_{SL} , T_L , ρ , ΔH для расчета l_k и A_k , чтобы устраниТЬ некоторые недоразумения, следующие при анализе выражений l_k и A_k . Так, из (8) следует, что при $\Delta T^- \rightarrow 0$ (т. е. $T \rightarrow T_L$), $l_k \rightarrow \infty$, хотя на практике даже при самых незначительных переохлаждениях имеет место мелкозернистая структура металлов. При анализе работы A_k выясняется, что расчетные значения для многих веществ даже при значительных переохлаждениях дают значения, на порядки превышающие энергии связи между молекулами в кристалле. На наш взгляд, больший физический смысл имеет работа A_k^{xy} , приходящаяся на одну ячейку, т. е. $A_k^{xy} = A_k / N_{xy}$. В этом случае величина A_k^{xy} соответствует энергиям химических связей в кристаллах.

В наших работах при анализе энергии Гиббса основной упор был сделан на учете реальной структуры кристаллической решетки (с дислокациями, вакансиями, кристаллографией) [11–12]. В качестве примера на рис. 2, кривая 2 дан график зависимости ΔG от l с учетом дислокаций в структуре кристалла. Сравнивая кривые 1 и 2, видим их принципиальную разницу. Она проявляется в том, что на втором графике возникает минимум, соответствующий устойчивому состоянию структурных элементов в жидкости вблизи температуры плавления, а именно кластеров. Кроме того, для образования зародыша требуется большая затрата энергии.

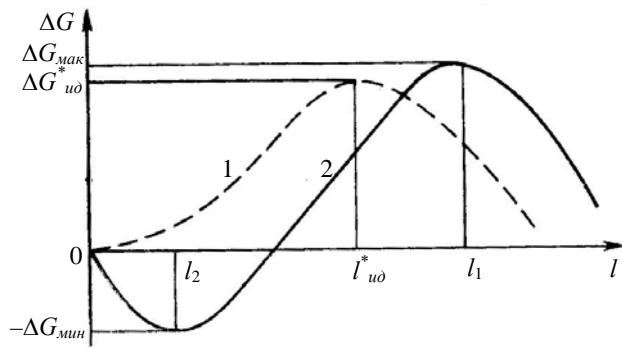


Рисунок 2 – Зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании зародышей от их размеров l для идеальных (1) и реальных (2) кристаллов.

Анализ энергии Гиббса при зародышеобразовании в зависимости от внешних воздействий (постоянных электрических и магнитных полей, ультразвука) позволил получить уравнения зависимостей T_L , ΔH и ΔT^- от напряженностей полей.

На основании сопоставления работ образования зародышей кристаллов на поверхности жидкости и зародышей жидкой фазы на поверхности твердого тела при плавлении показана причина наличия существенных переохлаждений при кристаллизации и практического отсутствия перегревов твердой фазы при плавлении.

В результате анализа концентрационной зависимости термодинамических параметров кристаллизации твердых растворов замещения из жидких растворов в бинарных системах с неограниченной растворимостью компонентов установлены концентрационные зависимости термодинамических параметров кристаллизации (энтропии, энтальпии и межфазной поверхностной энергии). Проведен анализ энергии Гиббса при формировании зародышей критических размеров. Установлена зависимость критических размеров зародышей твердых растворов замещения и работы их образования от состава сплавов и переохлаждения.

На следующем этапе была поставлена задача проведения экспериментального изучения параметров кристаллизации на различных веществах (химических элементах и соединениях, сплавах и др.).

Величина переохлаждения учитывается при анализе различных термодинамических и кинетических характеристик фазовых превращений перечисленных выше: l_k , A_k , I , ν , η , Z и др. Поэтому первоочередной задачей при исследовании кинетики кристаллизации является изучение переохлаждений и влияние на них различных факторов (термической предыстории расплавов, условий проведения экспериментов, внешних воздействий, примесей и др.).

Для изучения величин переохлаждения ΔT^- и кинетики кристаллизации расплавов наиболее распространенными являются термические методы (ЦТА, ДТА, ТГА, ТСК и др.). На рис. 3 в качестве

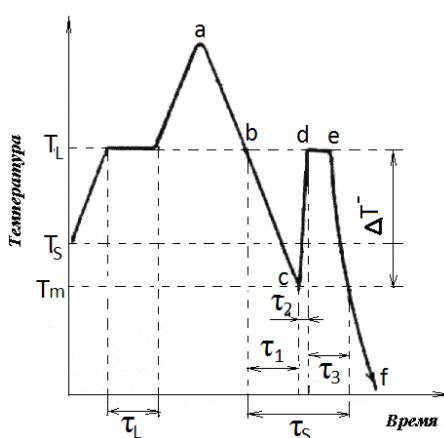


Рисунок 3 – Термограмма плавкости веществ в координатах температура T – время τ . ΔT^- – физическое переохлаждение; τ_L – время плавления, τ_1 – инкубационный период, τ_2 – время начальной взрывной кристаллизации; τ_3 – время изотермической кристаллизации, τ_S – общее время затвердевания.

примера приведена схематическая термограмма в координатах температура – время, характеризующая кристаллизацию с переохлаждением. Это экспериментальное переохлаждение перекликается с теоретическим при анализе энергии Гиббса (рис. 1). Экспериментальная кривая охлаждения $abcdef$ с учетом фазового превращения дает полную информацию о кинетических параметрах затвердевания: о времени τ и скорости массовой кристаллизации dm/dt , об инкубационном периоде зародышебразования τ_1 , времени коагуляции зародышей τ_2 , времени изотермического затвердевания τ_3 , степени переохлаждения ΔT^- и др. Кроме того, по площади фигуры, ограниченной точками $cdefc$, определяется энталпия кристаллизации.

Перечислим основные результаты экспериментальных термографических исследований, приводимых в монографии [11], в которой собраны и систематизированы труды по экспериментальным исследованиям кинетики кристаллизации целого ряда простых веществ, химических соединений и их смесей. Среди них металлы и сплавы, полупроводниковые материалы, кристаллогидраты, низкомолекулярные органические соединения. Доказано, что все исследованные вещества после плавления (при небольших перегревах) обладают эффектом памяти формы, а зависимость предкристаллизационного переохлаждения от перегрева расплава носит скачкообразный характер, отражающий переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной. Остановимся на двух примерах, результаты которых невозможно объяснить с точки зрения классической теории кристаллизации. Первый – это явление резкого изменения характера кристаллизации от квазиравновесной (КРК) при $\Delta T^- \approx 0$ к неравновесно-взрывной (НРВК) при $\Delta T^- \geq 0$ в зависимости от величины предварительного перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления. Этот эффект наблюдается в основном на химических элементах и химических соединениях. На рис. 4 приведены термограммы, характеризующие переход от КРК к НРВК на примере воды [13]. А на рис. 5 – обобщающие графики зависимости ΔT^- от ΔT^+ .

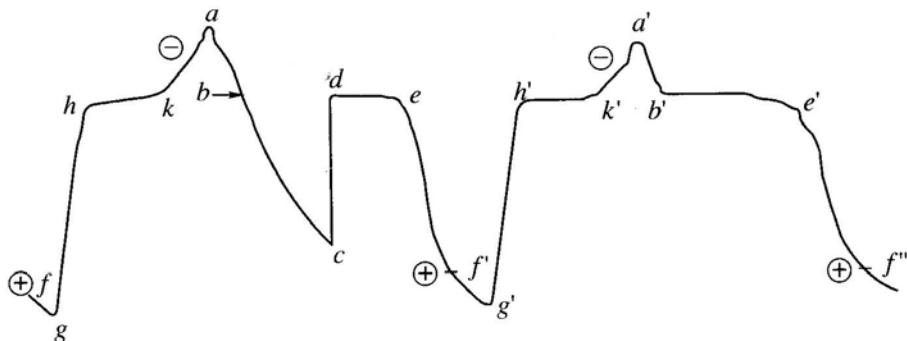


Рисунок 4 – Термоциклы нагревания и охлаждения капли воды массой 0,5 г, отражающие скачкообразный переход от взрывной кристаллизации ($ghkabcdef$) к равновесной ($g'h'k'a'b'e'f'$) в зависимости от прогрева относительно критической температуры T_k^+ (3,0 °C).

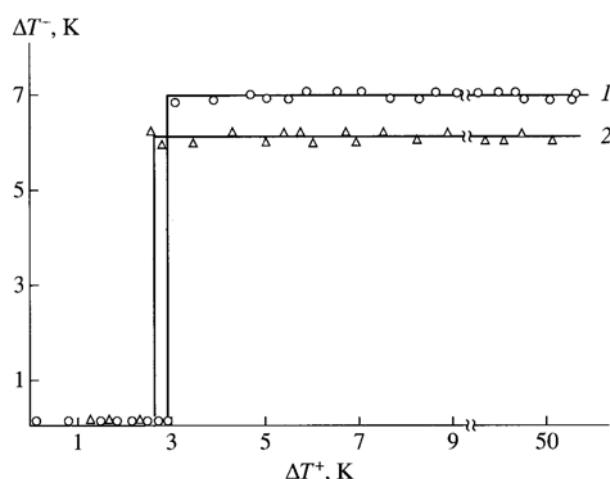


Рисунок 5 – Зависимости переохлаждения капель воды от величины прогрева ΔT^+ для одной пробы: 1 – для воды массой 0,025 г; 2 – для воды массой 0,5 г.

Второй пример – это явление отсутствия спонтанной кристаллизации переохлажденной жидкости на протяжении значительного времени изотермических выдержек при $T < T_m$ и даже вблизи минимальной температуры T_m [11].

Этот пример невозможно объяснить с точки зрения классической – флуктуационной модели кристаллизации, согласно которой в метастабильной области, особенно при $T \approx T_m$ в любой момент времени может начаться переход жидкости в кристаллическое состояние. В рамках этой же теории невозможно объяснить эффект быстрого подъема температуры от T_m до T_L (по пути $c \rightarrow d$ на рис. 2), который свидетельствует о некоей быстрой реакции при T_m , свидетельствующей о взрывном характере кристаллизации на начальном этапе.

Уже эти два примера, характерные для многочисленных чистых веществ, послужили толчком к возникновению альтернативной модели кристаллизации, а именно к кластерно-коагуляционной. Согласно этой модели (рис. 2), за время τ_1 (cd) (инкубационный период) происходит накопление в переохлажденной жидкости кристаллоподобных кластеров, за время τ_2 – происходит реакция коагуляции зародышей, за счет которой формируется первоначальная затвердевшая масса m_x . За оставшееся время τ_3 (de) – происходит изотермическая кристаллизация оставшейся части $m - m_x$ вещества. Величину τ_1 можно использовать в уравнении (2) при определении степени кристалличности (числа зародышей – кластеров) во всем объеме образца. За время τ_2 можно подсчитать относительную массу (или объем) затвердевшей части $\alpha = m_x/m$, пользуясь уравнением теплового баланса: $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_1 = \Delta H m_x$, $Q_2 = c_p m \Delta T^-$, откуда $\alpha = c_p \Delta T^- / \Delta H$, где c_p – теплоемкость.

При коагуляционных процессах кристаллизации можно использовать общие положения теории коагуляции [14]. В этом случае возможно определение за время τ_3 константы кристаллизации Z , входящей в формулу (2), а также константы Z' коагуляции зародышей за время τ_2 . Для этого воспользуемся кинетикой односторонних химических реакций простых типов, протекающих в статических условиях и адаптированных к процессу кристаллизации из жидкой фазы при T_L и $p = 1$ атм. Ввиду линейного характера затвердевания на линии плато реакцию перехода молекул из жидкого состояния в твердое будем считать реакцией первого порядка. Тогда изменение концентрации молекул в единице объема за время τ_3 по отношению к концентрации этих же молекул в исходной фазе за счет их перехода из одного агрегатного состояния в другое можно записать в виде

$$n_L = n_S e^{-k\tau_3} \quad (9a)$$

или

$$n_S = n_L e^{+k\tau_3}. \quad (9b)$$

Выразим концентрации молекул в жидком состоянии n_L и в твердом – n_S через соответствующие удельные объемы V_L , V_S ; $n_L = N_1/V_L$; $n_S = N_2/V_S$ и плотности ρ_L , ρ_S соответствующих фаз $n_L = (N_1 \cdot \rho_L)/m$; $n_S = (N_2 \cdot \rho_S)/m$. Считая число молекул N_1 , перешедших из жидкой фазы в твердую, равное числу молекул N_2 , присоединившихся к твердому телу из расплава ($N_1 = N_2$) при одной и той же массе, концентрации можно заменить на плотности фаз, а выражения (9a, 9b) записать следующим образом

$$\rho_L = \rho_S e^{-k\tau_3}, \quad (10)$$

$$\rho_S = \rho_L e^{+k\tau_3}. \quad (11)$$

При этом выражения (10, 11) можно использовать как для веществ, у которых $\rho_S > \rho_L$, так и для аномальных ($\rho_S > \rho_L$) путем перестановки их местами.

Прологарифмируем, например, (11) и найдем значение k

$$k = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}. \quad (12)$$

В первом приближении $\ln \rho_S/\rho_L \approx \Delta \rho/\rho_L = \alpha$. Тогда $k \approx \alpha/\tau_3$, а с учетом скорости массовой кристаллизации $v^m = m/\tau_3$, где τ_3 – время массового затвердевания,

$$k = \alpha \cdot v^m / m. \quad (13)$$

Таким образом, используя термограммы плавкости, по которым нетрудно найти скорость кристаллизации в тех или иных условиях охлаждения при данной массе, можно вычислить константу скорости изотермической кристаллизации. Использование традиционных способов определения константы k по методам подстановки, определения времени полураспада, изоляции по Освальду,

построения графиков $\ln c - \tau$ и т. д., применяемых для химических реакций, для непрерывных процессов кристаллизации практически невозможно.

Сложнее найти константу k' скорости коагуляции кластеров – зародышей за период времени τ_2 , поскольку неизвестны ни начальная их концентрация в переохлажденной области при T_{min} , ни конечная при T_L .

Если за относительную концентрацию кластеров – зародышей на момент начала коагуляции принять величину $\eta_x = m_x/m$ для условной области образца массой m_x , то после времени коагуляции τ_2 их должно остаться $\eta_x = 1 - \eta_k$. В соответствии с уравнением типа (10) можно записать

$$\eta_x = \eta_k e^{-k' \tau_2}. \quad (14)$$

Остаётся только предположить, что $k' = k$ и тогда из (13) можно найти η_x . Это возможно, если механизм коагуляции кластеров для образования первичной твердой массы m_x идентичен механизму последующей изотермической кристаллизации оставшейся части образца $m' = m - m_x$ за счет присоединения молекул, кластеров и зародышей к m_x .

Анализ изменения энергий Гиббса $G_L(T)$, $G_s(T)$, $\Delta G = f(\Delta T^-)$ при кристаллизации свидетельствует о важности правильного их применения для расчетов на каждом этапе кристаллизации из переохлажденного состояния, исходя из конкретной термограммы плавкости. Это касается и таких параметров, как удельные энтропия, энталпия и объем.

Приведём классический пример вычисления разности энтропий [15] между энтропией переохлажденной воды до -10°C (263 K) и энтропией льда при этой же температуре. Для нахождения истинного значения ΔS при 263 K в результате замерзания переохлажденной воды принято мысленно представлять необратимый процесс в виде последовательных обратимых процессов нагревания воды (ΔS_1), от $T_{min} = 263\text{ K}$ до $T_L = 273\text{ K}$, кристаллизации при T_L (ΔS_2) и охлаждения льда от 273 K до T_{min} (ΔS_3):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{T_{min}}^{T_L} \frac{c_p^{\infty} dT}{T} + \frac{\Delta H}{T_L} + \int_{T_L}^{T_{min}} \frac{c_p^{m\theta} dT}{T} = -20,63 \text{ Дж/моль K.}$$

Аналогично рассматривается и энталпия такого фазового превращения [11]

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{T_{min}}^{T_L} c_p^{\infty} dT + \Delta H + \int_{T_L}^{T_{min}} c_p^{m\theta} dT = 355,9 \text{ кДж/кг.}$$

В данных примерах теплоёмкости жидкой c_p^{∞} и твердой $c_p^{m\theta}$ фаз приняты независимыми от температуры, хотя опытные значения $c_p = f(T)$ представляются в виде интерполяционных уравнений типа

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

или

$$\tilde{c}_p = a' + b'T + c'T^2 + d'/T_2,$$

где $a, b, c, d, a', b', c', d'$ – коэффициенты.

Последующие исследования разнообразных эффектов при кристаллизации под воздействием различных факторов подтвердили справедливость кластерно-коагуляционной модели кристаллизации не только в применении к чистым веществам, но и к бинарным сплавам (и растворам) различных систем металлов, кристаллогидратов, низкомолекулярных органических веществ. Среди них отметим построение диаграмм состояния с метастабильными областями, построение новых диаграмм в системах кристаллогидрат A – кристаллогидрат B , имеющих важное значение для создания теплаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений.

Применение кластерно-коагуляционной модели к кристаллизации подобных систем и их анализ позволил: объяснить эффекты раздвоения энталпий плавления (и кристаллизации) при охлаждении сплавов (и растворов) от линии ликвидуса до линий солидуса; с точки зрения геометрической термодинамики установить пути изменения энергии Гиббса от температуры для сплавов непрерывного ряда твердых растворов и сплавов эвтектического типа; пересмотреть пути кристаллизации переохлажденных жидких сплавов; разработать новые подходы к расчету критических размеров зародышей, работы их образования констант кристаллизации и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс, Дж. В. Термодинамические работы [Текст] / Дж. В. Гиббс. – Л. : Гостехиздат, 1950. – 396 с.
2. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука, 1986. – 206 с.
3. Kossel, W. Zur Theorie des Krystallwachstums [Text] / W. Kossel. – Nachr. Des. Wiss. Gottingen Math-Phys. – 1927. – K 1. – Р. 135–143.
4. Тиллер, У. А. Физическое металловедение [Текст]. Вып. II. Затвердевание / У. А. Тиллер. – М. : Мир, 1968. – 484 с.
5. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций [Text] / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М. : Ил, 1948. – 321 с.
6. Turnbull, D. Rate of nucleation in condensed systems [Text] / D. Turnbull, J. C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. – №. 17. – Р. 71–75.
7. Вундерлих, Б. Физика макромолекул [Текст]. – Т. 2 / Б. Вундерлих. – М. : Мир, 1979. – 311 с.
8. Колмогоров, А. Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах [Текст] / А. Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Сер. математика. – 1937. – № 1. – С. 355–361.
9. Johnson, W. A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [Text] / W. A. Johnson, R. T. Mehl // Trans. AIME. – 1939. – №. 135. – Р. 416–420.
10. Avrami, M. Kinetics of phase change General Theory [Text] / M. J. Avrami // Chem. Phys. – 1939. – V. 7, № 12. – Р. 1103–1113.
11. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] : Сборник избранных трудов / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 590 с. – ISBN 978-617-638-021-4.
12. Александров, В. Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 157–161.
13. Александров, В. Д. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях [Текст] / В. Д. Александров, А. А. Баранников // Журн. физической химии. – 2000. – Т. 74, № 4. – С. 595–599.
14. Волощук, В. М. Кинетическая теория коагуляции [Текст] / В. М. Волощук. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 284 с.
15. Александров, В. Д. Решебник по физике и химии фазовых превращений первого рода [Текст] / В. Д. Александров. – Макеевка : ДонНАСА, 2008. – 178 с.

Получено 20.11.2012

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ^a, О. В. АЛЕКСАНДРОВА^a, І. В. ГРИЦУК^b,
Ю. В. КОСТАНДА^a, Н. П. НАГОРНА^c, В. А. ПОСТНИКОВ^a, О. В. СОБОЛЬ^a,
С. О. ФРОЛОВА^a, Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА^a, О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ^a,
Т. В. МОЗГУНОВА^a

ЕТАПИ РОЗВИТКУ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦІОННОЇ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РІДИН

^a Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ^b Донецький державний інститут залізничного транспорту, ^c Донецький національний університет економіки й торгівлі ім. М. Туган-Барановського

У роботі показані етапи розвитку кластерно-коагуляційної моделі кристалізації рідин. Ця модель базується на результатах експериментальних досліджень фазових перетворень методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА, ТГА, СТА), рентгеноструктурного аналізу, спектроскопії, оптичної мікроскопії й ін. Об'єктами досліджень були численні хімічні елементи й хімічні сполуки, металеві сплави, водяні розчини солей, кристалогідрати, низькомолекулярні органічні сполуки і їхні суміші, аморфні тіла. На відміну від класичної флюктуаційної моделі кластерно-коагуляційна теорія входить із тісного взаємоз'язку структури рідкої фази поблизу температури плавлення зі структурою кристалів. Доводиться, що затвердіння рідини відбувається шляхом утворення кристалоподібних кластерів і зародків, які при їхній критичній концентрації коагулюють, викликаючи на першому етапі вибухову кристалізацію, що переходить в ізотермічну при температурі плавлення.

плавлення, кристалізація, кінетика, термодинаміка, розплави, переохолодження, перегрів, кластери, зародки, коагуляція, термічний аналіз, термограми, енергія Гіббса, ентальпія, діаграми стану

VALERY ALEKSANDROV ^a, OLGA ALEKSANDROVA ^a, IGOR GRITSUK ^b,
YURIY KOSTANDA ^a, NINA NAGORNAYA ^c, VALERIY POSTNIKOV ^a,
OKSANA SOBOL ^a, SVETLANA FROLOVA ^a, NATALIYA SHCHEBETOVSAYA ^a,
OLENA POKYNTELYTSIA ^a, TATIANA MOZGUNOVA ^a

STAGES OF DEVELOPMENT OF THE CLUSTER-COAGULATION THEORY OF CRYSTALLIZATION SUPERCOOLED LIQUIDS

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Donetsk State Institute of Railway Transport, ^c Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade

The paper shows the stages of development of the cluster-coagulation model crystallization of liquids. This model is based on the results of experimental studies of phase transitions by means of thermal analysis (CTA, DTA, TGA, STA), X-ray diffraction, spectroscopy, optical microscopy and other objects of the study were many chemical elements and chemical compounds, metal alloys, aqueous solutions of sole, crystal hydrates, low-molecular organic compounds and their mixtures, amorphous solids. In contrast to the classical model of the fluctuation of the cluster-coagulation theory is based on the close relationship structure of the liquid phase near the melting point of the structure of crystals. It is proved that the solidifying liquid occurs through the formation of crystal-like clusters and nucleus, which, when the critical concentration coalesce, causing the first stage of the explosive crystallization, transforming into an insulated at the melting point.

melting, crystallization, kinetics, thermodynamics, melts, overcooling, overheating, clusters, nucleus, coagulation, thermal analysis, thermograms, the Gibbs energy, enthalpy, phase diagrams

Александров Валерій Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Александрова Ольга Валеріївна – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри вищої та прикладної математики і інформатики Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інваріантні множини стохастичних диференціальних рівнянь Іто, перші інтеграли стохастичних диференціальних рівнянь.

Грицук Ігор Валерійович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри рухомого складу залізниць Донецького інституту залізничного транспорту Української державної академії залізничного транспорту. Наукові інтереси: системи регулювання енергетичних установок стаціонарних і транспортних засобів, акумулятори теплової енергії.

Костанда Юрій Васильович – завідувач лабораторії фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вплив коливальних процесів на кристалізацію переохолоджених розплавів.

Нагорна Ніна Павловна – доцент кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: кінетика кристалізації розплавів.

Постників Валерій Анатлійович – кандидат хімічних наук, доцент, докторант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Соболь Оксана Вікторівна – кандидат хімічних наук, доцент фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Фролова Світлана Олександровна – кандидат хімічних наук, доцент фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Щебетовська Наталія Віталіївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Покинтелиця Олена Анатоліївна – аспірант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Мозгунова Тетяна Василівна – лаборант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Александров Валерий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Александрова Ольга Валерьевна – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: инвариантные множества стохастических дифференциальных уравнений Ито, первые интегралы стохастических дифференциальных уравнений.

Грицук Игорь Валериевич – канд. техн. наук, доцент кафедры подвижной состав железных дорог Донецкого института железнодорожного транспорта Украинской государственной академии железнодорожного транспорта. Научные интересы: системы регулирования энергетических установок стационарных и транспортных средств, аккумуляторы тепловой энергии.

Костанда Юрий Васильевич – заведующий лабораториями кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: влияние колебательных процессов на кристаллизацию переохлажденных расплавов.

Нагорная Нина Павловна – доцент кафедры «Товароведения и экспертизы непродовольственных товаров» Донецкого национального университета экономики и торговли им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: кинетика кристаллизации расплавов.

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Соболь Оксана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Фролова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Щебетовская Наталья Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Покинтелица Елена Анатольевна – аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Мозгунова Татьяна Васильевна – лаборант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Valery Aleksandrov – Doctor of Chemistry, professor, head of Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Olga Aleksandrova – PhD in physical and mathematical sciences, assistant, Higher and Applied Mathematics and Informatics Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: invariant solution of stochastic differential equations of Ito, first integrals of the stochastic differential equation.

Igor Gritsuk – PhD (Eng.), assistant professor, assistant professor of railway rolling stock Donetsk Institute of Rail Transport Ukrainian State Academy of Railway Transport. Scientific interests: the control system of stationary and transport energetic machinery, accumulators of heat energies.

Yuriy Kostanda – manager of laboratory, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the influence of wave-processes on crystallization of up-cold melted substances.

Nina Nagornaya – assistant professor, Commodity and Examination of Non-food Goods Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: crystallization kinetics of melts.

Valeriy Postnikov – PhD, assistant professor, doctoral student, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Oksana Sobol – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Svetlana Frolova – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Nataliya Shchebetovskaya – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Olena Pokyntelytsia – post-graduate student, Physics and Physical Materials Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Tatiana Mozgunova – laboratory assistant, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

УДК 691.32

Н. Н. ТАТАРЕНКО

Криворізький національний університет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕН, МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫМИ КОМПЛЕКСАМИ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОБЕТОНА

Приведены результаты исследования влияния способа производства пенобетона на его среднюю плотность. Указан один из путей увеличения стойкости пен путем их предварительной минерализации железосодержащими минеральными комплексами. Предложен новый способ производства пенобетона с использованием предварительно минерализованных пен. Определено, что использование данного способа позволяет снизить расход пенообразователя при одновременном снижении плотности пенобетона. Намечены дальнейшие пути в исследовании свойств ячеистых бетонов, получаемых с использованием пен минерализованных железистыми комплексами.

пенобетон, плотность, минерализованная пена, способ производства, железистые комплексы

Как известно, отличительной особенностью ячеистых бетонов, и в частности пенобетонов, является высокая пористость, обусловленная наличием большого числа искусственно созданных пор. В пенобетонах эти поры получают путем введения в цементно-песчаный раствор предварительно приготовленной пены. Очевидно, что для создания достаточной степени поризации бетонной смеси необходимо использовать достаточно стойкие пены, способные максимально сохранять свои свойства на всех стадиях приготовления пенобетона, в то же время необходимо учитывать отрицательное влияние компонентов пенообразующих растворов на кинетику твердения цемента [1].

Таким образом, добиться достаточной пористости пенобетона без заметного снижения его прочности и ухудшения прочих эксплуатационных характеристик довольно сложно. Это может быть достигнуто точным подбором состава пенообразователя, разработкой новых видов ПАВ, оказывающих меньшее влияние на процесс гидратации вяжущего, использованием специальных добавок (стабилизаторов, регуляторов и т. д.), уменьшающих подобное влияние и т. д.

Однако одним из путей повышения стабильности пенных композиций может быть введение в них уже известных в технологии бетонов добавок, оказывающих позитивное влияние как на кинетику набора прочности цементным камнем, так и повышающих прочность и эксплуатационные характеристики готового бетона. Такими добавками, например, являются железосодержащие минеральные комплексы.

Свойства пен, как в частности и свойства пенобетонов, модифицированных железосодержащими добавками, достаточно хорошо изучены [2, 3]. В последнее время особое внимание уделяется свойствам минерализованных пен, используемых в производстве пенобетона [4].

В практике известны методы минерализации пен путем распыления над их поверхностью вяжущего и смешиванием стекловолокна с водным раствором пенообразователя с последующим вспениванием полученной смеси [5]. Также известен способ получения пенобетона способом «сухой минерализации» [6]. В последнее время нашел широкое применение одностадийный (турбулентный) метод получения пенобетона, при котором поризация смеси осуществляется в присутствии дисперсной фазы и пузырьки только образовавшись, бронируются частицами заполнителя и вяжущего [7].

При введении в пену тонкодисперсных порошков их частицы равномерно распределяются по поверхности пузырьков, упрочняют пленки и продлевают время существования пены [4, 8]. Этот эффект обусловлен тем, что тонкодисперсные частицы, входящие в состав минеральных порошков, в определенной степени перекрывают каналы Плато, замедляя тем самым процесс истечения раствора из межпузырькового пространства, а также препятствуют диффузии газа из одних пузырьков в

© Н. Н. Татаренко, 2013

другие, что в дальнейшем приводит к их коалисценции [4, 8]. Степень влияния минерализации на стойкость и продолжительность существования пены зависит от различных факторов: вида пенообразователя; от количества, дисперсности и формы частиц вводимого минерализатора, от его минерального состава; от соотношения размеров пузырьков пены и частиц минерализатора. Немаловажное значение имеют скорость и продолжительность приготовления минерализованной пены, а также момент введения порошка в пену.

Например, при упоминаемом выше способе «сухой минерализации», в готовую пену в процессе перемешивания вводится сухая цементно-песчаная смесь, т.е. пена минерализуется зернами заполнителя и цемента на стадии их смешивания, а не до этого процесса. Это приводит к разрушению части пузырьков пены, снижению ее кратности и, что немаловажно, растворенные в растворе поверхностно-активные вещества, обволакивая зерна цемента, отрицательно влияют на процесс дальнейшей его гидратации. Похожие негативные процессы наблюдаются и при одностадийном способе получения пенобетона.

Продолжающиеся исследования в области улучшения свойств и совершенствования технологии бетонов, модифицированных оксидами железа [2, 4], привели к разработке нового способа изготовления пенобетона, модифицированного железосодержащими минеральными комплексами.

Данный способ предусматривает минерализацию пены железосодержащим минеральным порошком еще на стадии ее приготовления, т. е. сначала порошок смешивается с водным раствором пенообразователя, затем производится вспенивание полученной смеси с последующим введением ее в цементно-песчаный раствор.

Учитывая технологические факторы, влияющие на стойкость получаемой пены, особое внимание было уделено конструкции пеногенератора, от принципа работы которого также зависит характер взаимодействия частиц минерализатора с пенным раствором [9, 10]. Экспериментальным путем было установлено, что для приготовления минерализованных пен предпочтительным становится механический пеногенератор, позволяющий контролировать процесс пеногенерации как по скорости, так и по времени.

Начальной целью исследований было сравнение плотности образцов пенобетона, изготовленных в соответствии с известными технологиями, и пенобетона, полученного с использованием предварительно минерализованной пены.

В качестве вяжущего использовался портландцемент марки ПЦ II/Б-Ш-400. Минерализатором служили отходы обогащения железной руды в виде тонкодисперсного порошка, содержащие соединения железа FeO и Fe_2O_3 . В качестве заполнителя применялся речной песок. Для образования пены использовался пенообразователь ПО-2. Вода на приготовление минерализованной пены бралась в количестве 45 % от общего объема, а остальные 55 % использовались для приготовления цементно-песчаного раствора.

В условиях эксперимента, при использовании предварительно минерализованной пены, плотность полученного пенобетона, при одинаковом расходе пенообразователя, оказалась в среднем на 35 % ниже, чем при традиционном (классическом) способе и в среднем на 20 % ниже, чем при турбулентном (одностадийном) и способе «сухой минерализации» (рис. 1). Особенno эта разность в плотности более выражена при меньших расходах пенообразователя и составила до 45 %.

Полученные данные в очередной раз подтвердили как результаты экспериментов по использованию в пенобетонах железосодержащих соединений [4], так и правомерность проведения дальнейших исследований, связанных с разработкой нового способа получения пенобетона.

Следующий эксперимент был посвящен подбору оптимального количества минерализатора и воды на приготовление минерализованной пены. При этом расход пенообразователя был принят на основании результатов предыдущих опытов, исходя из обеспечения средней плотности пенобетона в пределах 530...630 кг/м³, что соответствует марке пенобетона по плотности D600. Количество вяжущего, заполнителя и пенообразователя было фиксированным. Также фиксированным оставался общий расход воды.

Оптимизация соотношения компонентов пенобетонной смеси была проведена с использованием метода математического планирования эксперимента. В качестве варьируемых факторов рассматривались содержание минерализатора X_1 и воды X_2 , которая использовалась в приготовлении пены. Количество вяжущего, заполнителя и пенообразователя было фиксированым. Также фиксированным оставался общий расход воды.

Исследования проводились на Криворожском портландцементе марки ПЦ II/Б-Ш-400. Матрица планирования приведена в таблице. В качестве параметра оптимизации была принята средняя плотность бетона.

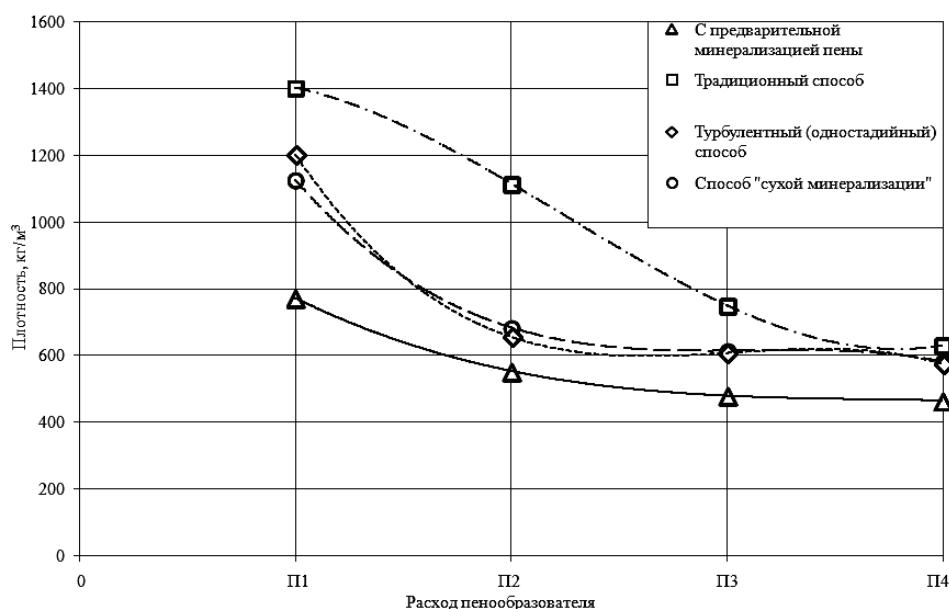


Рисунок 1 – Зависимость средней плотности пенобетона от расхода пенообразователя при разных способах его изготовления.

Таблица – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Матрица планирования		Результаты эксперимента $\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
	X_1	X_2	
1	-1	-1	825
2	-1	0	563
3	-1	1	767
4	0	-1	610
5	0	0	554
6	0	1	504
7	1	-1	599
8	1	0	545
9	1	1	494

В ходе исследования было установлено, что при введении минерализатора более определенного количества ($X_1 > 30$) его расход практически не влияет на динамику снижения средней плотности пенобетона. В то же время, при определенном расходе воды на приготовление пены ($X_2 = 120$) и соответственно на приготовление цементно-песчаного раствора, плотность пенобетона практически не зависит от количества вводимого минерализатора (рис. 2).

В условиях эксперимента наименьшая средняя плотность пенобетона наблюдалась при максимальных расходах минерализатора и воды на получение пены и составила $494 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Анализируя полученные данные (табл. 1, рис. 3) и сопоставляя их с поставленной задачей получения пенобетона марки D600, оптимальным можно считать расход компонентов в опыте № 5, плотность бетона в котором составила $554 \text{ кг}/\text{м}^3$, что вполне соответствует заявленной марке бетона.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов установлено, что использование в качестве минерализатора пены для получения пенобетона железосодержащих минеральных комплексов оказывает положительное влияние на стойкость пены и позволяет изготавливать ячеистые бетоны заданной плотности при сниженных расходах пенообразователя. Также, исходя из результатов экспериментов, можно сделать вывод о целесообразности дальнейших исследований по использованию пен, минерализованных соединениями железа, в технологии ячеистых бетонов, конечным результатом которых должна стать разработка нового способа производства пенобетона.

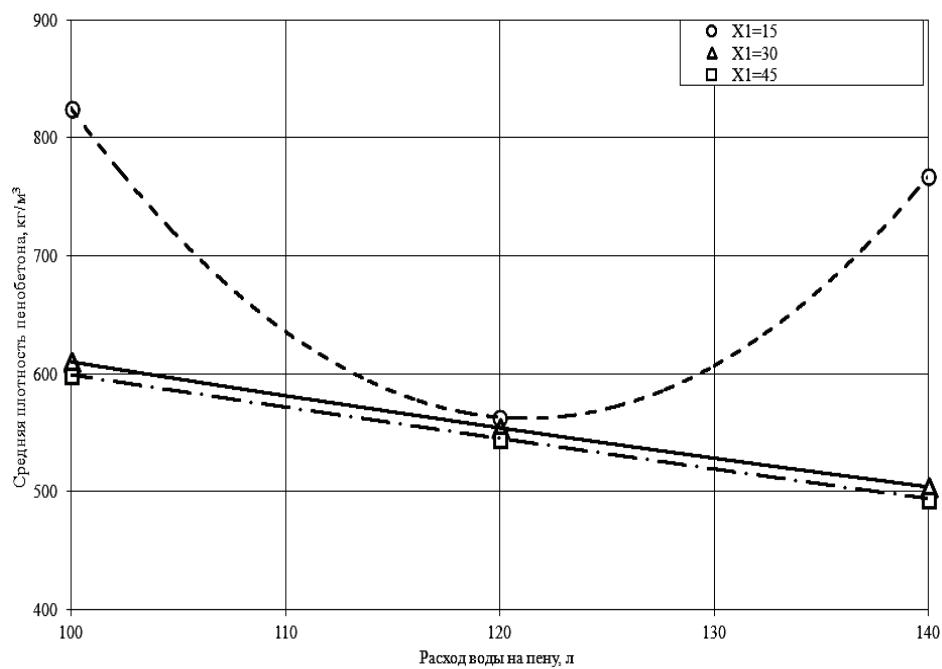


Рисунок 2 – Изменение средней плотности пенобетона в зависимости от расхода воды на приготовление пены при различных расходах минерализатора.

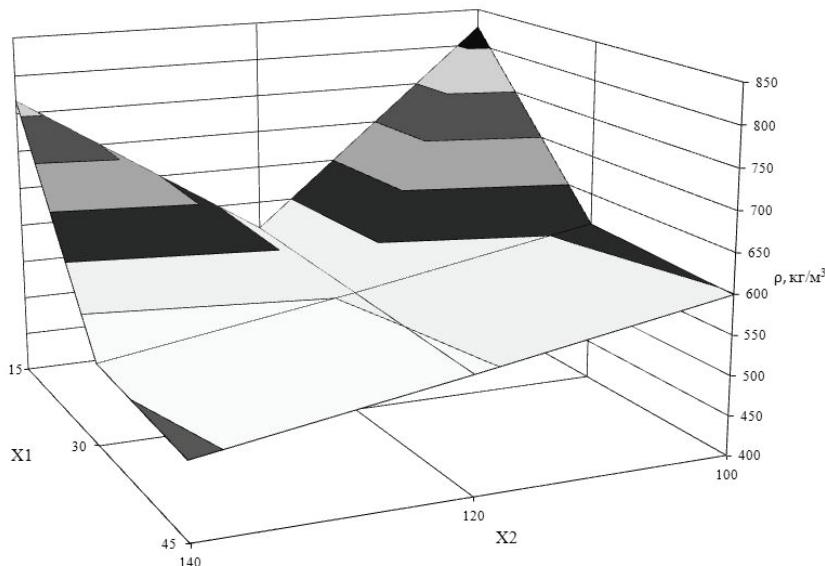


Рисунок 3 – Зависимость средней плотности пенобетона от соотношения минерализатора и расхода воды на приготовление пены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стольников, В. В. Воздухововлекающие добавки в гидротехническом бетоне [Текст] / В. В. Стольников ; Под редакцией Рибендора П. А. – Л. : Государственное энергетическое издательство, 1953. – 168 с.
- Шишкін, А. А. Поризованиі бетони для ремонта строительных конструкций [Текст] : Монографія / А. А. Шишкін, Ю. І. Чабан. – Кривий Рог : Мінерал, 2005. – 160 с.
- Шишкіна, А. А. Влияние комплексной добавки на свойства пен при производстве пенобетона [Текст] / А. А. Шишкіна // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2009. – Вип. 2009-1(75) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 65–71.

4. Шишкина, А. А. Вплив сполук заліза на властивості пінобетону [Текст] / А. А. Шишкина // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2012. – Вип. 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 89–94.
5. А. с. 1021666 СССР, МКИЗ С 04 В 11/09. Способ получения строительных изделий [Текст] / А. П. Меркин, Б. М. Румянцев, Т. Е. Кобидзе (СССР). – № 2975503/29-33 ; заявл. 12.08.80 ; опубл. 07.06.83, Бюл. № 21. – 3 с.
6. А. с. 1662988 СССР. МКИЗ С 04 В 40/00. Способ получения пенобетона [Текст] / А. П. Меркин, Т. Е. Кобидзе, Е. А. Зудяев, В. С. Трескунов, А. И. Борисков, А. П. Внуров, В. М. Бирюков (СССР). – № 4706248/33 ; заявл. 16.06.89 ; опубл. 15.07.91, Бюл. № 26. – 4 с.
7. Златанов, В. С. Улучшение производства и качества пенобетона применением пенобетономешалки нового типа [Текст] / В. С. Златанов, Н. Б. Джабаров // Строительные материалы. – 1963. – № 6. – С. 39–40.
8. Меркин, А. П. Непрочное чудо [Текст] / А. П. Меркин, П. Р. Траубе. – М. : Химия, 1983. – 224 с., ил.
9. Годэн, А. М. Флотация [Текст] / Годэн А.М.; пер. с англ. О. С. Богданова. – М. : Госгортехиздат, 1959. – 656 с.
10. Кругляков, П. М. Пена и пенные пленки [Текст] / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. – М. : Химия, 1990. – 432 с.

Получено 25.11.2012

М. М. ТАТАРЕНКО
ВИКОРИСТАННЯ ПІН, МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ЗАЛІЗИСТИМИ
КОМПЛЕКСАМИ, ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПІНОБЕТОНУ
Криворізький національний університет

Наведено результати дослідження впливу способу виробництва пінобетону на його середню густину. Вказано один зі шляхів збільшення стійкості пін шляхом їх попередньої мінералізації залізовмісними мінеральними комплексами. Запропоновано новий спосіб виробництва пінобетону з використанням попередньо мінералізованих пін. Визначено, що використання цього способу дозволяє знизити витрату піноутворювача при одночасному зниженні густини пінобетону. Намічено подальші шляхи в дослідженні властивостей ніздрюватих бетонів, отриманих з використанням пін, мінералізованих залізистими комплексами.

пінобетон, густина, мінералізована піна, спосіб виробництва, залізисті комплекси

NYKOLAY TATARENKO
USAGE OF THE MINERALIZED WITH IRON COMPLEXES FOAM FOR
FOAMED CONCRETE
Krivoy Rog National University

Results of research of the foam effect concrete way on its average density have been given. There is one of the ways to increase the resilience foams by their pre-mineralized iron-mineral complexes. The new method for the production of foamed concrete with pre-mineralized foams has been suggested. It has been determined that the use of this method allows to reduce foam density while reducing foam. Further ways to study the properties of cellular concrete produced by using mineralized with iron complexes foam have been outlined.

foamed concrete, density, mineralized foam, method of production, iron complexes

Татаренко Микола Миколайович – старший викладач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і вироби.

Татаренко Николай Николаевич – старший преподаватель кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Nykolay Tatarenko – the senior lectures, Technology of Building Wares, Materials and Structures Department, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and wares.

УДК 692.415

А. Н. БАЧУРИН, В. В. НЕФЕДОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЕВРОРУБЕРОИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ

В данной статье проанализирована ситуация с рулонными кровельными материалами на рынке Украины с технологической точки зрения их производства и эксплуатации. В результате исследований была разработана технология производства рулонного кровельного материала – еврорубероида с использованием местного сырья и отходов. Данное технологическое решение решает проблему утилизации отходов доломита, битума и битумосодержащих материалов. Использование переработанного битума наряду с отходами доломита позволяет значительно снизить финансовые расходы на производство и, следовательно, себестоимость готовой продукции. Проведенные исследования позволили создать оптимальную, по сравнению с аналогами, технологическую линию производства еврорубероида. В существующую технологию были внедрены дополнительные технологические линии для переработки отходов доломита и битумосодержащих материалов в сырьевые компоненты для еврорубероида. Выбранное оборудование позволяет выпускать от 5 до 10 млн м² материала в год.

технология производства, рулонные кровельные материалы, еврорубероид, утилизация отходов, доломит, битумосодержащие материалы

ВСТУПЛЕНИЕ

На сегодняшний день гидроизоляционные материалы имеют решающее значение в обеспечении долговечности зданий и сооружений. Для устройства кровли в современном строительстве, в основном, применяются рулонные кровельные материалы. Проанализировав ситуацию с рулонными кровельными материалами на рынке Украины с технологической точки зрения их производства и эксплуатации, можно сделать выводы, что на сегодняшний день технологический прогресс, достигнутый в сфере производства кровельных строительных материалов, мало чем отразился на технологии кровельных гидроизоляционных материалов. По сей день используются устаревшие наплавляемые рулонные кровельные материалы, такие как рубероид, пергамин и толь.

Главным недостатком кровель из этих материалов является недостаточно высокая долговечность (5–7 лет), которая объясняется низкой прочностью и биостойкостью картонной основы, а также хрупкостью на морозе, низкой теплостойкостью и старением на солнце битумного вяжущего. При длительной эксплуатации материал становится жестким, и кровельный ковер при отрицательных температурах и усадочных деформациях растрескивается, что приводит к нарушению сплошности кровельного крова. Кроме того, из-за хрупкости битумного вяжущего при отрицательных температурах становится проблематично раскатать рулон и произвести устройство кровли в зимний период. Также картонная основа, используемая в вышеотмеченном рубероиде, имеет низкую биостойкость и легко поддается гниению [1]. Для устранения вышеперечисленных недостатков было создано новое поколение рулонных кровельных материалов, так называемый «еврорубероид».

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель данной работы заключается в усовершенствовании существующей технологии производства еврорубероида, поиске альтернативных сырьевых компонентов и нахождении способов использования местных сырьевых материалов и отходов производства.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЙ

Производимый материал состоит из армирующей основы, на которую с обеих сторон нанесено полимербитумное вяжущее (ПБВ). При этом с одной стороны нанесена защитная посыпка, а с другой – антиадгезионная полимерная пленка. Общий вид материала представлен на рисунке 1.

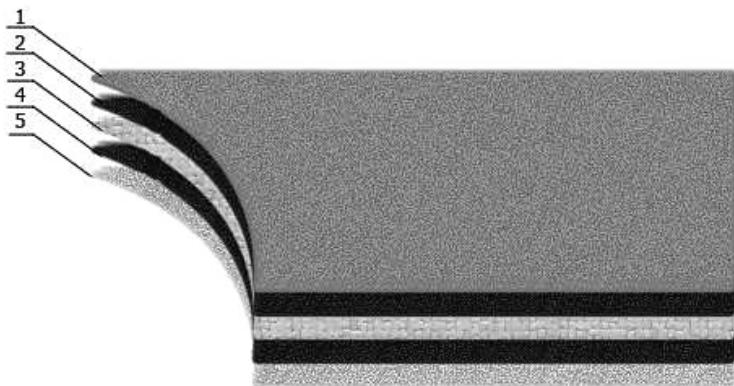


Рисунок 1 – Общий вид продукции: 1 – верхний защитный слой (крупнозернистая или мелкозернистая посыпка, или пленка); 2 – верхний слой ПБВ; 3 – основа (нетканый полиэстер); 4 – нижний слой ПБВ; 5 – нижний защитный слой (пленка).

В качестве армирующей основы еврорубероида используется нетканый полиэстер, который не поддаётся гниению и имеет лучшие прочностные характеристики и эластичность по сравнению с кровельным картоном, используемом в рубероиде.

В качестве полимер-битумного вяжущего в еврорубероиде используют битум, модифицированный полимерами, такими как стирол-бутадиен-стирол (СБС) и атактический полипропилен (АПП). Состав вяжущего напрямую зависит от условий эксплуатации и назначения продукции. Модифицированное битумное вяжущее имеет лучшие прочностные характеристики, повышенную устойчивость к температурному влиянию и атмосферным воздействиям, что ликвидирует указанные выше недостатки, а именно препятствует появлению трещин на вяжущем при отрицательных температурах.

Одним из нововведений в данной работе является использование в качестве защитной посыпки для еврорубероида отходов доломита. В состав технологической линии включен комплекс оборудования для получения из отходов крупнозернистой и мелкозернистой защитной посыпки. Указанный вид посыпки имеет хорошую адгезию к ПБВ, защищает ковер от теплового воздействия солнечных лучей и обеспечивает ему повышенную теплостойкость. Отходы доломита имеют низкую себестоимость и наделяют готовый материал свойством пожаротушения. Это возможно из-за разложения углекислого кальция при нагревании еврорубероида до 930 °С. Реакция происходит по схеме: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Выделение углекислого газа угнетает процесс горения, при возгорании материала [2].

Дополнительно еврорубероид защищается полимерной пленкой, которая может наноситься с одной или двух сторон еврорубероидного полотна.

Использование в качестве основы нетканого полиэстра обеспечивает повышенную адгезию ПБВ и основы, улучшает физико-механические характеристики и стойкость к атмосферным воздействиям, а также гниению. Это позволило продлить срок службы кровли из еврорубероида. При соблюдении технологического регламента укладки и эксплуатации разработанного кровельного материала срок его службы составляет до 25 лет.

В ходе проведенных научных исследований разработана технология изготовления еврорубероида с использованием местного сырья и отходов промышленности (рис. 2). Она получена на основе сравнения различных вариантов технологий производства рубероида и еврорубероида. В результате исследований были выявлены преимущества существующих технологий, подобрано более рациональное оборудование, дополненное технологическими режимами, и оборудованием по переработке отходов доломита и битумосодержащих материалов.

Разработанная технология производства нового еврорубероида, полученная в результате научных исследований, включает три основных этапа:

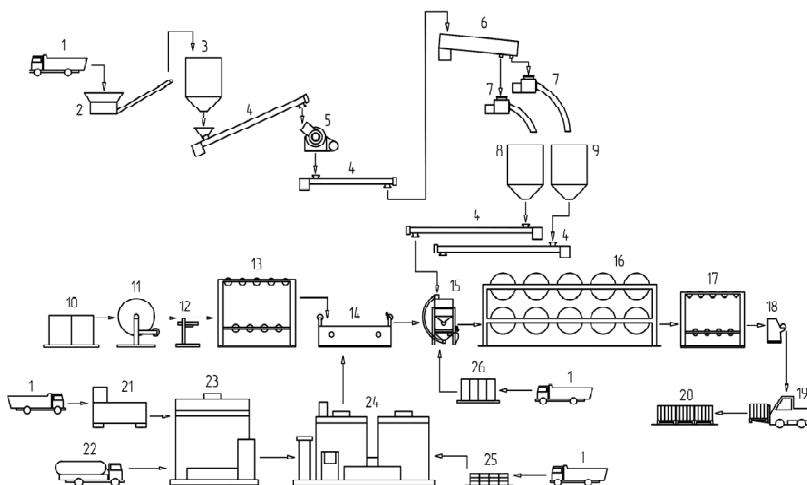


Рисунок 2 – Технологическая схема производства. Спецификация: 1 – грузовой автомобильный транспорт; 2 – ленточный питатель; 3 – бункер отходов доломита; 4 – винтовой конвейер; 5 – молотковая дробилка; 6 – вибросито; 7 – гибкий шнековый конвейер; 8 – бункер крупнозернистой посыпки; 9 – бункер мелкозернистой посыпки; 10 – склад основы; 11 – размоточный станок; 12 – станок склейки основы; 13 – накопитель запаса основы; 14 – пропиточно-покровная ванна; 15 – узел нанесения защитных покрытий; 16 – установка охлаждения; 17 – накопитель запаса готовой продукции; 18 – станок намотки и упаковки готовой продукции; 19 – транспортирование готовой продукции электрокаром; 20 – склад готовой продукции; 21 – установка переработки БСМ; 22 – битумовоз; 23 – битумохранилище; 24 – установка модификации битума; 25 – склад модификаторов; 26 – склад пленки.

1. Приготовление полимербитумного вяжущего.
2. Приготовление защитных покрытий.
3. Изготовление еврорубероида.

1. Приготовление полимербитумного вяжущего (ПБВ) происходит следующим образом: Битум и модификатор (СБС или АПП) поступают в реактор приготовления полимерно-битумной смеси. Где битум нагревается в кotle и, перемешиваясь с модификатором, поступает в пропиточную ванну.

Может использоваться битум как закупаемый отдельно, так и полученный в результате переработки битумосодержащих материалов в соответствующей установке.

Нагрев битума или смеси битума до рабочей температуры 200–220 °C осуществляют в объемных или проточных нагревателях с помощью масла-теплоносителя или с помощью электронагревательных элементов. Транспортирование и подача ПБВ на производство осуществляют с помощью шестеренных насосов по трубопроводам. Модификаторы со склада к смесителю доставляют с помощью электропогрузчиков либо пневмотранспортом.

Полимербитумное вяжущее после модификации битума в смесителях перекачивают непосредственно в пропиточно-покровную ванну производственного агрегата.

2. Приготовление защитных покрытий (посыпки и защитной пленки) происходит следующим образом:

Отходы доломита со склада сырья поступают на дробление. Далее дробленный доломит разделяется на фракции с помощью вибросита. После фракционирования готовая посыпка поступает на склады посыпки в зависимости от фракции (мелкозернистая и крупнозернистая).

При подготовке к работе устройства для нанесения защитных покрытий в размоточные устройства устанавливаются рулоны плёнки, а в посыпочный бункер загружается крупнозернистая или мелкозернистая посыпка.

3. Изготовление еврорубероида происходит следующим образом:

Рулон основы (стеклохолст, стеклоткань, полиэстер) устанавливается на размоточном приспособлении. Далее основа проходит в накопитель основы. Протяжение основы осуществляется с помощью рольгана. Для спаивания основы предусмотрен специальный тормоз. Проходя через пропиточно-покровную ванну, полотно основы сначала на поверхности врачающегося барабана подвергается

нагреву и односторонней пропитке. Затем с помощью первого погружного вала полотно окунается в массу, где производится двухсторонняя пропитка основы. Отжимные валки удаляют избыток массы и гарантируют полную пропитку основы. Далее пропитанное полотно с помощью второго погружного вала снова окунается в полимербитумную массу, набирая на свою поверхность с двух сторон ПБВ. По выходе из массы полотно поднимается на отклоняющий валок, огибает его и направляется в калибрующее валковое устройство, в котором регулируется общая толщина материала. Между отклоняющим валком и калибрующим устройством под полотном материала устанавливается специальный шабер, с помощью которого можно регулировать положение основы внутри полотна материала. Перемещение основы через ванну создает циркуляцию вяжущего, необходимую для поддержания равномерного теплового режима. Излишки битума с поверхности полотна удаляются специальными обжимными валиками на выходе из ванны. Приготовление полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) происходит в устройстве модификации битума, где битум нагревается, и перемешивается с модификатором, после поступает в пропиточную ванну. Во время прохождения полотна материала через установку нанесения покрытия на входном барабане на полотно снизу наносится плёночное покрытие. Затем на верхнюю сторону наносится посыпка либо плёночное покрытие. Крупнозернистая посыпка на лицевой поверхности кровельного еврорубероида должна втапливаться при помощи прикатного устройства в покровный слой не менее, чем на половину размера зерен посыпки, при этом между зернами посыпки и пропитанным основанием должен оставаться слой покровной массы. В этом случае возрастает прочность сцепление крупнозернистой посыпки с покровным слоем, а под посыпкой сохраняется сплошной слой покровной массы определенной толщины, обеспечивающий необходимое водонепроницаемость еврорубероида. На выходе из установки для нанесения покрытий практически заканчивается процесс формования полотна еврорубероида. Для того, чтобы можно было готовый материал сматывать в рулоны, необходимо охладить его до температуры 40 °С. Кондуктивное охлаждение материала происходит, в основном, в холодильной установке и заканчивается в накопителе запаса готовой продукции. Холодильная установка представляет собой ряд водоохлаждаемых барабанов (цилиндров), диаметром около 0,5 м с непрерывно охлаждаемой внутренней поверхностью. В верхней части системы валов расположен поплавок, который препятствует проскальзыванию готового полотна во время прохождения через тянувшие валы и охлаждающие барабаны. Охлаждённое в холодильной установке полотно материала накапливается в накопителе запаса с плавающей рамой, откуда по мере надобности выбирается намоточным станком. Узел намотки представляет собой устройство, задача которого – в полуавтоматическом режиме сформировать товарный рулон готового материала в соответствии с ТУ [3]. После упаковки и маркировки готовые рулоны отправляются на склад готовой продукции.

В данной научной работе затронута проблема использования отходов и вторсырья, таких как: отходы доломита, битумосодержащие материалы.

Проблема утилизации вторичного рубероида в наше время очень актуальна, ведь он использован в устройстве большинства кровель.

Устаревшая технология ремонта кровельного ковра представляет собой нанесение на старый слой рубероида нового. Это в свою очередь увеличивает статическую нагрузку на кровлю, и поэтому может быть опасно, за счет увеличения веса кровельного ковра.

Современный же подход к ремонту кровель подразумевает полное удаление и замену старого кровельного ковра новым.

Вследствие этого возникает проблема – утилизация вторичного рубероида. Современное оборудование для переработки битумосодержащих кровельных материалов обеспечивает извлечение битума из снятых старых рубероидных ковров и изготовление новых кровельных материалов высокого качества: кровельных битумных мастик, рулонного кровельного наплавляемого материала, чистого битума и другой сопутствующей продукции.

Помимо этого при модификации переработанного чистого битума может быть использовано вторичное сырье, как то резиновая крошка и отслужившие свой срок упаковочные и теплоизолирующие материалы из пенополистирола, полиэтилена, полипропилена. Следовательно, появляется возможность производства полимернобитумного вяжущего полностью из вторсырья.

ВЫВОДЫ

Учитывая вышеизложенное, имеется возможность производства современного, отвечающего всем показателям качества кровельного материала, используя местное сырье и отходы. Данное технологическое решение решает проблему утилизации отходов доломита, битума и битумосодержащих материалов.

Используя переработанный битум наряду с отходами и доломита позволяет значительно снизить финансовые расходы на производство и следовательно себестоимость готовой продукции. Также способствует снижению затрат и то, что все сырьевые компоненты для производства нового материала являются местными и их можно закупать в Донецкой области. Компонентами изделия, которые не являются какими-либо отходами, остаются полимерная защитная пленка и армирующая основа.

Проведенные исследования позволили создать оптимальную, по сравнению с аналогами технологическую линию производства еврорубероида. А также внедрить дополнительные технологические линии для переработки отходов в сырьевые компоненты. Выбранное оборудование оптимально заполняет рабочую площадь и позволяет выпускать от 5 до 10 млн м² материала в год.

Работа практически готова к опытно-промышленному внедрению, что позволит создать дополнительно 10–12 рабочих мест на производстве еврорубероида, а также обеспечивать работой несколько бригад кровельщиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюк, М. В. Кровельные материалы [Текст] : Учебно-справочное пособие / М. В. Панасюк. – Ростов : Феникс, 2005. – 26 с.
2. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – Москва : Стройиздат, 1986. – 224 с.
3. Шелехов, В. И. Производство битуминозных рулонных кровельных материалов [Электронный ресурс] / В. И. Шелехов // ППК «Стром». Строительные материалы и технологии XXI века. – С. 1–2. – Режим доступа : http://strom.od.ua/?page_id=1110.
4. Жуков, А. Д. Кровельные системы. Материалы и технологии [Текст] : Справочное пособие / А. П. Жуков. – Ростов : Феникс, 2006. – 125 с.
5. Голубович, А. А. Технология битуминозных кровельных материалов [Текст] : Учебно-справочное пособие / А. А. Голубович, А. М. Ерусалимчик, А. С. Жаринов. – М. : Стройиздат, 1981. – 23 с.

Получено 22.11.2012

О. М. БАЧУРІН, В. В. НЕФЕДОВ
ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЄВРОРУБЕРОЙДУ З ВИКОРИСТАННЯМ
МІСЦЕВОЇ СИРОВИНІ ТА ВІДХОДІВ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У статті проаналізовано ситуацію з рулонними покрівельними матеріалами на ринку України з технологічної точки зору їх виробництва і експлуатації. В результаті досліджень була розроблена технологія виробництва рулонного покрівельного матеріалу – еврорубероїду з використанням місцевої сировини і відходів. Це технологічне рішення роз'язує проблему утилізації відходів доломіту, бітуму та бітумомісних матеріалів. Використування переробленого бітуму поряд з відходами доломіту дозволяє значно знизити фінансові витрати на виробництво і, отже, собівартість готової продукції. Проведені дослідження дозволили створити оптимальну, в порівнянні з аналогами технологічну лінію виробництва еврорубероїду. В існуючу технологію були впроваджені додаткові технологічні лінії для переробки відходів доломіту і бітумомісних матеріалів в сировинні компоненти для еврорубероїду. Обране устаткування дозволяє випускати від 5 до 10 млн м² матеріалу на рік.

технологія виробництва, рулонні покрівельні матеріали, еврорубероїд, утилізація відходів, доломіт, бітумомісні матеріали

ALEXEY BACHURIN, VLADISLAV NEFEDOV
PRODUCTION TECHNOLOGY OF EVRORUBEROID WITH USING LOCAL
RAW MATERIALS AND WASTE
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

This article analyzed the situation with rolled roofing materials in the Ukrainian market from a technological point of view of their production and use. The studies developed technology of roll roofing material – eurorubberoid, using local raw materials and waste. This technological solution solves the problem of waste disposal dolomite, bitumen and bitumen materials. Using recycled asphalt along with the waste and dolomite can significantly reduce the financial costs of production and therefore the cost of the finished product. Researches have allowed to create an optimal, compared to similar production line production eurorubberoid.

In the existing technology additional production lines for dolomite and bitumen waste into raw materials for components eurorubberoid have been put into effect. Selected equipment to produce 5 to 10 million m² of material per year.

production technology, roll roofing, eurorubberoid, waste, dolomite, bitumen materials

Бачурін Олексій Микитович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів і автомобільних доріг Донбаської академії будівництва та архітектури, начальник відділу інтелектуальної власності. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенних твердих побутових відходів у композиційні будівельні матеріали.

Недедов Владислав Васильович – студент Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: особливості патентування, технологія будівельних матеріалів, утилізація промислових і твердих побутових відходів, композиційні матеріали.

Бачурин Алексей Никитович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской академии строительства и архитектуры, начальник отдела интеллектуальной собственности. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенных твердых бытовых отходов в композиционные строительные материалы.

Недедов Владислав Васильевич – студент Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: особенности патентования, технология строительных материалов, утилизация промышленных и твердых бытовых отходов, композиционные материалы.

Aleksey Bachurin – PhD (Eng.), assistant professor, Buildings Materials Technology, Products and Motorways Departments, Donbas National Academy of Civil Engineering. Research interests: development of effective techniques of processing of technogenic municipal solid wastes into composite buildings materials.

Nefedov Vladislav – student, Donbas National Academy of Civil Engineering. Scientific interests: features patenting technology of building materials, recycling of industrial and municipal solid waste, composite materials.

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

С. И. СОХИНА, О. Н. ШЕВЧЕНКО

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ДЕКОРАТИВНЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Работа посвящена модификации полимеров на основе полистирола, полибутилметакрилата с введением в цепи макромолекул полярных группировок атомов $-NO_2$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N=N-$, $-N=N-N-$ и пиридинового азота. Модифицированные пикрилхлоридом и пикриновой кислотой сополимеры могут быть использованы в качестве полимерных ингибиторов коррозии, а выявленные закономерности позволяют прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать противокоррозионные свойства пленкообразующих в ЛКМ.

противокоррозионные материалы, полистирольные композиции, модификации, декорирование строительных материалов, структурноокрашенные полимеры

Современные технологии анткоррозионной защиты и отделки строительных конструкций все уверенней и чаще опираются на применение функциональных материалов, обладающих специальными свойствами, а именно – полимерные ингибиторы коррозии, содержащие активные функциональные группы.

По мере возрастания качества декоративных и защитных свойств противокоррозионных материалов несомненный интерес представляют лакокрасочные материалы нового типа, пленкообразующие которых имеют непосредственно в структуре макромолекулы ингибирующие и хромофорные группировки. Использование высокомолекулярных соединений, содержащих звенья функционально-активных сомономеров, позволило проводить в широких масштабах модификацию в цепях макромолекул соединениями различной химической природы, активность которых можно регулировать путем введения заместителей с целью повышения декоративных и противокоррозионных свойств защитных покрытий.

Такие материалы, в частности на основе полибутилметакрилата, производных полистирола, могут обладать повышенной стойкостью к старению, выцветанию, вымыванию молекул красителя и ингибитора, вводимых в макромолекулы пленкообразователя при изготовлении лакокрасочных материалов.

При полимераналогичных превращениях красящее и ингибирующее звенья входят 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.

Целью настоящей работы является химическая модификация полимеров с введением в молекулы высокомолекулярных соединений таких реакционных групп, которые позволяют подвергнуть их химическим превращениям, в результате чего эти полимерные материалы приобретают определенные заданные свойства, в частности декоративные и ингибирующие.

Для этого использованы гомополимеры п- и м-аминостиrola (AC), п- и м-нитростиролы (НС), п-диметиламиностиrol (п-ДМАС) и их сополимеры со стиролом, бутилметакрилатом (ПБ) при различном мольном соотношении, что позволило получить на их основе целый ряд поливинилсодержащих красителей с ингибирующими свойствами.

Кроме этого, предложен также принципиально новый способ синтеза окрашенных в структуре полимеров через стойкие формы диазосоставляющих – политриазены; исследованы особенности

протекания этой реакции, когда один или оба реакционных центра локализованы на полимерной матрице; получены политриазены сшитой и линейной структуры, которые при нагревании в кислой среде в присутствии азосоставляющих подвергаются расщеплению по триазеновой группировке с образованием поливиниловых красителей. По методу, описанному в работе [1], изучено влияние природы заместителей в диазокатионе политриазенов на их кислотное расщепление; показано, что наличие электроноакцепторных заместителей в диазокатионе приводит к образованию преимущественно высокомолекулярных красителей.

Как указывалось ранее [2], формирование хорошо адгезированных к металлу пленок обеспечивается наличием в цепях макромолекул полярных группировок атомов. Модификация сополимеров, содержащих такие группировки, как $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и пиридиновый азот, пикрилхлоридом (ПХ), пикриновой кислотой (ПК) не только усиливает окраску покрытий за счет дополнительного введения нитрогрупп, но и способствует возникновению пиридиниевых ионов, усиливающих ингибирующие свойства покрытий (табл.).

Таблица – Сравнительная характеристика декоративных и защитных свойств полимерных покрытий по стали 3 на основе трехкомпонентных сополимеров

№ № п/п	Состав исходной смеси мономеров, %			Модифицирующий агент	b_a^*	b_k^*	Оптическая плотность
1	БА 86	п–НС 7	4–ВП 7	–ПК ПХ	0,270 0,610 0,634	0,603 0,720 0,812	0,019 0,201 0,222
2	БА 86	п–ДМАС 7	4–ВП 7	– ПК ПХ	0,258 0,655 0,649	0,642 0,700 0,845	0,002 0,314 0,336
3	БА 86	м–АС 7	4–ВП 7	–ПК ПХ	0,244 0,604 0,611	0,624 0,736 0,819	0,002 0,233 0,254
4	БА 86	п–АС 7	4–ВП 7	– ПК ПХ	0,250 0,622 0,629	0,637 0,714 0,836	0,002 0,267 0,289
5	БА 86	п–АС 7	2–ВП 7	–ПК ПХ	0,281 0,621 0,645	0,612 0,729 0,821	0,021 0,211 0,230
6	БА 86	п–ДМАС 7	2–ВП 7	— ПК ПХ	0,270 0,667 0,661	0,650 0,708 0,853	0,002 0,325 0,342
7	БА 86	м–АС 7	2–ВП 7	– ПК ПХ	0,251 0,611 0,618	0,635 0,747 0,930	0,002 0,241 0,260
8	БА 86	п–АС 7	2–ВП 7	–ПК ПХ	0,256 0,628 0,635	0,648 0,725 0,846	0,002 0,279 0,300

b_k^* и b_a^* – поляризуемости соответственно на катодных и анодных участках электрохимической коррозии.

Варьируя исходным соотношением мономеров, можно в широких пределах регулировать длины блоков, что позволяет направленно проводить модификацию в цепях по той или иной функциональной группе, задавать необходимый функциональный набор полярных групп, определяющий противокоррозионные [3, 4], декоративные и адгезионные свойства модифицированного продукта.

Анализ потенциостатических [5] кривых (табл.) показывает, что сополимеры, немодифицированные ПХ и ПК ингибируют, в основном, катодный процесс ($b_a = 0,603\text{--}0,650$) и слабо тормозят анодный ($b_k = 0,244\text{--}0,281$). Введение дополнительных нитрогрупп в состав сополимеров за счет модификации ПХ и ПК резко увеличивает поляризуемость ($b_a = 0,604\text{--}0,667$; $b_k = 0,700\text{--}0,853$), что выравнивает их ингибирующий эффект в анодных и катодных реакциях и одновременно сообщает покрытиям цвет (растворы 0,1 г в 25 мл ДМФА в кювете $\ell = 10$ мм при $\lambda \approx 413$ нм имеет оптическую плотность $\approx 0,2\text{--}0,3$ (табл.)).

Многие процессы в практике строительной технологии связаны с термическими воздействиями на защитные пленки. О влиянии температуры на устойчивость окрасок судили по изменению растворимости в различных растворителях окрашенного полимера, нанесенного на поверхность металлического образца и доле его, перешедшей в раствор после термического воздействия при 100, 150, 200 °C. В качестве растворителя использовали ацетон, толуол, диметилформамид, петролейный эфир. Для оценки влияния температуры использовали фотоколориметрический метод.

Эффект термического воздействия наблюдали во времени через каждые 15 минут в течение 2-х часов при выдержке образцов в воздушном термостате при указанных температурах. Временная зависимость «вымыываемости» окраски после термического воздействия имеет характерную пиковую форму. Выход первого пика на кривых по времени зависит от температуры. Так, для температуры 200, 150 и 100 °С выход пика находится на 15, 45 и 75 минутах соответственно. Второй пик наблюдается только при температуре 200 °С. Характер кривых, полученных в остальных растворителях для этих образцов и образцов, окрашенных другими цветными полимерами, мало отличается, что свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в процессе термического воздействия в пленках окрашенных полимеров. По-видимому, термоокислительная деструкция может сопровождаться структурированием в системе и образованием высокомолекулярных соединений на поверхности образцов с менее выраженной растворимостью. Процесс структурирования, как показывает выход пиков по времени, зависит от температуры и начинается тем раньше, чем выше температура. Выход второго пика, соответствующего температуре 200 °С, начинается на 55 минуте и имеет перегиб на 100 минуте, что, вероятно, соответствует вторичной деструкции и очередному структурированию в системе.

Как показали опыты по исследованию деструктивных процессов самих окрашенных полимеров, проведенные на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи с непрерывным нагреванием в атмосфере воздуха в интервале температур от 20 °С при скорости подъема температуры 6 град/мин., полная деструкция с максимальным эндотермическим эффектом наступает при 400–425 °С.

Снятие спектрофотометрических кривых на спектрофотометре СФ-4 образцов окрашенных полимеров, непрогретых и прогретых при 150 °С в течение 6 часов, показало, 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.

Таким образом, для увеличения устойчивости к мокрым обработкам окрасок на поверхности защищаемого материала, выполненных структурно-окрашенными высокомолекулярными соединениями из их растворов, следует подвергать термическому воздействию в интервале температур 100–150 °С в течение 1–2 часов.

Изучение термостабильности политриазенов и полученных на их основе полиазокрасителей в интервале температур 20–500 °С показало, что лабильной группой в этом интервале температур является триазеновое звено, за счет чего массовые потери до 200 °С составляют 2–15 %; при этом природа азосоставляющей в полиазокрасителях не влияет на параметры термостабильности.

Такое существенное отличие в поведении 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 образцов окрашенных в массе, где действуют только обычные силы молекулярного сцепления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать свойства пленкообразующих в ЛКМ.

2. Модифицированные полимеры дают возможность получить новые покрытия с повышенными защитными свойствами и могут найти применение в тех специфических условиях, в которых необходима декоративная и противокоррозионная стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур, А. М. Азотсодержащие поливиниларены [Текст] / А. М. Шур, А. П. Доня, Н. А. Барба. – Кишинев : Штиинца, 1987. – 154 с.
2. Высоцкий, Ю. Б. Строение и ингибирующее действие производных стирола в пленках по стали Ст. 3 [Текст] / Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня, Е. Ю. Балабанов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 591–597.

3. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3 [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня и др. // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 191–195.
4. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3. 2. Покрытия на основе кубовых остатков производства СЖК [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня и др. // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 63–66.
5. Потенциостатические исследования защитных свойств новых противокоррозионных материалов на основе тяжелой фракции бензола [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, В. П. Королев и др. // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська держ. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2003. – Вип. 2003-1(38) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 13–16.

Получено 24.11.2012

С. І. СОХІНА, О. М. ШЕВЧЕНКО
ДЕКОРАТИВНІ І ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ, ЩО МІСТЯТЬ
ПОФАРБОВАНІ У СТРУКТУРІ ПОЛІМЕРИ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Робота присвячена модифікації полімерів на основі полістиролу, полібутилметакрилату з введенням в ланцюги макромолекул полярних угрупувань атомів -O-C=0, -NO₂, -NH₂, -N(CH₃)₂, -N=N-, -N=NN- і піридинового азоту. Модифіковані 2,4-динітротрохлорбензолом, пікриновою кислотою сополімери можуть бути використані як полімерні інгібітори корозії, а виявлені закономірності дозволяють прогнозувати вплив природи функціональних груп в сполуках на їх декоративні і інгібуючі властивості і на цій основі направлено регулювати протикорозійні властивості плівкоутворювальних речовин в ЛФМ. протикорозійні матеріали, композиції полістиролів, модифікації, декорування будівельних матеріалів, пофарбовані у структурі полімері

SVETLANA SOKHINA, OLGA SHEVCHENKO
DECORATIVE AND PROTECTIVE PROPERTIES OF COATINGS CONTAINING
STRUCTURALLY COLORED POLYMERS
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The paper deals with modification of polymers based on polystyrene and polybutylmethacrylate with incorporation of polar groups of chain atoms -O-C=0, -NO₂, -NH₂, -N(CH₃)₂, -N=N-, -N=NN- and pyridine nitrogen in the macromolecule chain. Copolymers modified with 2,4-dinitrochlorobenzene, pikrylchloride and picric acid can be used as polymeric corrosion inhibitors, and the revealed regularities enable to predict effect of nature of the compound functional group on their decorative and inhibiting properties and on this basis to regulate the anticorrosive properties of the film-formers in the paint-and-lacquer materials.
anticorrosive materials, polystyrene compositions, modifications, building material decoration, structurally colored polymers

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.

Шевченко Ольга Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент 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 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.

Шевченко Ольга Николаевна – кандидат технических наук, доцент 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 группы.

Svetlana Sokhina – PhD (Chemistry), Associate Professor, Chief of the Applied Chemical Subdivision of the Applied 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.

Olga Shevchenko – PhD(Eng.), Associate Professor, Applied Chemical Subdivision of the Applied 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 groups.

УДК 691.32

Н. В. АСТАХОВА

Криворізький національний університет

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ГОК, ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНОГО ЩЕЛОЧНОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА, А ТАКЖЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ГИДРАТАЦИЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Исследованы причины повышения гидравлической активности активированного наполнителя при его активации силикатами натрия. В процессе активации поверхность полученного минерального порошка насыщается химически активными минералами группы цеолитов, которые и обуславливают его повышенную гидравлическую активность. Жидкая фаза, образовавшаяся при этом, представляет собой железосиликатный щелочной коллоидный раствор. В результате проведенных экспериментов исследована степень гидратации портландцемента в зависимости от содержания в нем активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора. Было доказано, что введение активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора в портландцемент приводит к увеличению скорости и степени его гидратации.

активированный наполнитель, железосиликатный щелочной коллоидный раствор, портландцемент, гидратация, активация

Гидравлическая активность является одной из важнейших характеристик качества минеральных добавок.

Для установления причин повышения гидравлической активности полученного из отходов ГОК наполнителя при его активации силикатами натрия был проведен его рентгенофазовый анализ после его термической обработки в течение 1 часа при температуре 98 ± 2 °C в водном растворе силикатов натрия.

Результаты этого анализа (рис. 1) показали, что как железосодержащие горные породы, так и отходы ГОК являются активными по отношению к соединениям щелочных металлов.

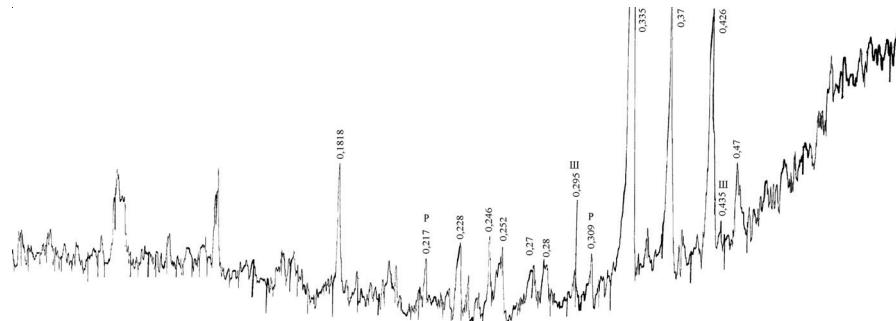


Рисунок 1 – Рентгенограмма наполнителя из отходов ГОК, активированного силикатами натрия (III – шабазит, Р – рибекит).

Это подтверждается тем, что при взаимодействии силикатов натрия с железосодержащими горными породами и отходами ГОК образуются следующие минералы группы цеолитов (рис. 1):

– рибекит $Na_2[Fe^{2+} \cdot Fe^{3+} \cdot Si_4O_11(OH)_2]$ ($d = 0,309, 0,253, 0,217, 0,166, 0,131$ нм), который, очевидно, является продуктом реакции магнетита ($Fe^{3+}_2 Fe^{2+}O_4$), входящего в состав наполнителя, и силиката натрия;

– шабазит $Na_2[Al(Fe)Si_2O_6]_2 \cdot 6H_2O$ ($d = 0,93; 0,435; 0,362; 0,324; 0,293$ нм), который, очевидно, является продуктом реакции вюстита, входящего в состав наполнителя, и силиката натрия.

Образование указанных минералов подтверждается наличием соответствующих линий, а также отсутствием линий сидерита и магнетита, и снижением интенсивности линий вюстита на рентгенограмме камня, полученного при взаимодействии с силикатами натрия как наполнителя из активированных отходов ГОК, так железосодержащих горных пород. Эти данные согласуются с результатами исследований, полученными ранее в работе [5].

Анализ жидкости, образовавшаяся при активации железосодержащих веществ силикатами натрия, показал, что она по своим свойствам отвечает гидрозолю и имеет щелочную реакцию (табл. 1).

Таблица 1 – Величина водородного показателя раствора

Шифр серии	Соотношение железосодержащий компонент: жидкое стекло	Соотношение железосодержащий компонент: силикаты натрия	Количество железосодержащего компонента, г.	Количество жидкого стекла, мл	Величина водородного показателя жидкости pH
00	0 : 1	0	–	100	14
05	1 : 0,5	0,1	100	40	12,4
10	1 : 1	0,2	100	80	12,0
20	1 : 2	0,4	100	160	12,8
30	1 : 3	0,6	100	240	13,6

Наименьшей величиной водородного показателя обладает гидрозоль, полученный при соотношении компонентов в серии 10. Это свидетельствует о том, что в данном случае наибольшее количество натрия связывается в нерастворимые соединения, которыми являются железистые цеолиты (рис. 1), образовавшиеся на поверхности железосодержащего наполнителя.

Как показали результаты химического анализа в гидрозоле, полученном при активации как железосодержащих горных пород, так и отходов ГОК жидким стеклом, содержатся комплексные ионы $Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)_5^{2-}$, $Fe(OH)_6^{3-}$, кремнекислородные комплексные ионы $\equiv Si - O^-$ и ионы натрия, что полностью отвечает данным исследований [1, 2]. Т. е. данный гидрозоль представляет собой железосиликатный коллоидный раствор, стабилизатором которого является электролит – ионы натрия.

Микроскопическим анализом установлено, что после активации силикатами натрия поверхность частиц наполнителя, полученного как из отходов ГОК, так и из железосодержащих горных пород, становится рыхлой.

Таким образом, подтверждено, что минеральные комплексы, представляющие собой систему $«FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CO_2»$, связывают щелочь. При этом в процессе активации поверхность полученного минерального порошка насыщается химически активными минералами группы цеолитов, которые и обуславливают его повышенную гидравлическую активность. Жидкая фаза, образовавшаяся при этом, представляет собой железосиликатный щелочного коллоидный раствор.

Механизм и скорость химических реакций гидратации минералов, состав кристаллогидратов изменяются в зависимости от многих факторов [3, 4]. В следующей группе экспериментов исследована степень гидратации портландцемента в зависимости от содержания в нем активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора.

Определение влияния активированного наполнителя на скорость гидратации портландцемента осуществлялось методом двухфакторного эксперимента по двухуровневому плану (табл. 2).

Приготовление цементного теста производилось на Криворожском портландцементе при водоцементном отношении 0,3.

В условиях проведения экспериментов введение в портландцемент активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора, при его твердении в нормальных условиях, увеличивает степень гидратации портландцемента по сравнению с бездобавочным портландцементом (рис. 2...4).

Таблица 2 – Матрица планирования экспериментов

Варьируемый фактор	Базовый уровень	Интервал варьирования, %
содержание железосиликатного щелочного коллоидного раствора, %	0,55	±0,05
содержание активированного наполнителя, %	30	±10

Примечание. Дополнительным фактором в экспериментах являлось соотношение между силикатами натрия и железосодержащим наполнителем при его активации (табл. 1).

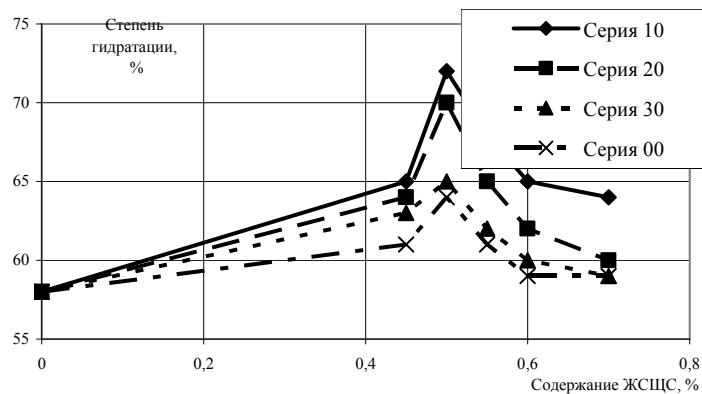


Рисунок 2 – Влияние состава и содержания железосиликатного щелочного коллоидного раствора (ЖСЩС) на степень гидратации портландцемента в возрасте 28 сут. нормального твердения.

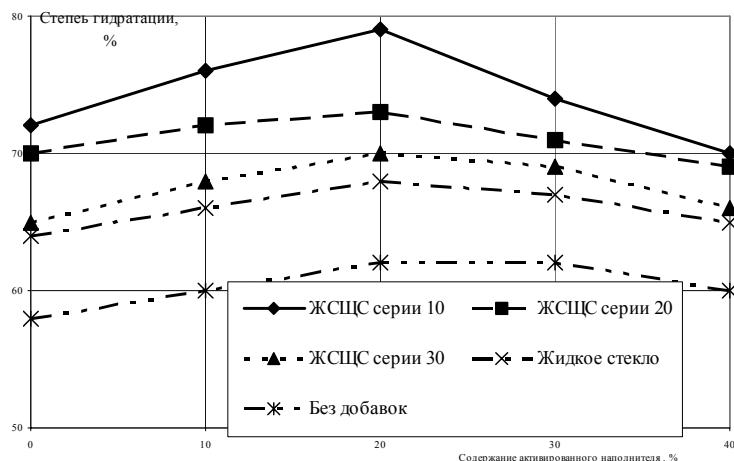


Рисунок 3 – Влияние содержания активированного наполнителя на степень гидратации портландцемента в возрасте 28 сут. при твердении в нормальных условиях. Содержание железосиликатного щелочного коллоидного раствора (ЖСЩС) – 0,5 % от массы цемента.

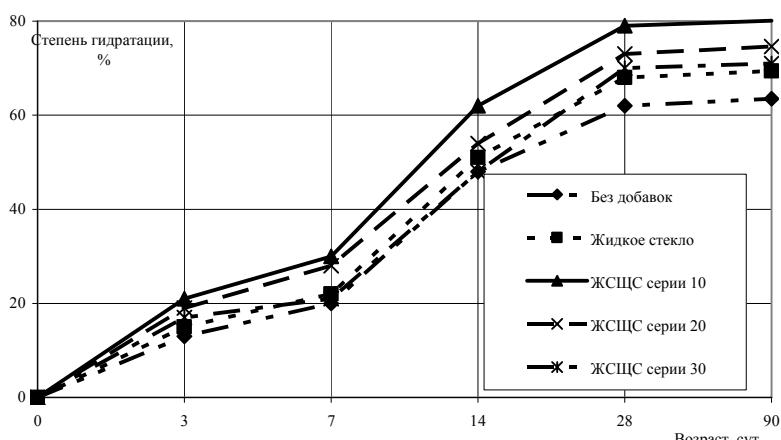


Рисунок 4 – Изменение во времени степени гидратации портландцемента, содержащего активированный наполнитель и железосиликатный щелочной коллоидный раствор (ЖСЩС). Содержание ЖСЩС – 0,5 % от массы цемента.

При этом математической обработкой результатов эксперимента установлено и опытным путем подтверждено (рис. 2), что при добавлении к портландцементу железосиликатного щелочного коллоидного раствора в количестве 0,5 % от его массы обеспечивается максимальная степень гидратации цемента.

Как показал анализ полученных результатов, наибольшая степень и скорость гидратации наблюдается у портландцемента, содержащего железосиликатный щелочной коллоидный раствор, полученный из смеси серии 10 (табл. 1) в количестве 0,5 % от массы цемента и замене активированным наполнителем 20 % портландцемента.

Таким образом, введение активированного наполнителя и железосиликатного щелочного коллоидного раствора в портландцемент приводит к увеличению скорости и степени его гидратации, что можно объяснить действием вводимых в составе железосиликатного щелочного коллоидного раствора комплексных ионов на основе железа, щелочного металла – натрия и кремнекислородных комплексов, а также увеличением «стесненности» системы. При этом влияние железосиликатного щелочного коллоидного раствора на степень и скорость гидратации портландцемента больше, чем силикатов натрия (рис. 4). Это свидетельствует о том, что эти процессы обусловливают не только ионы щелочного металла и кремнекислородные комплексы, как это происходит при добавлении жидкого стекла в портландцемент, а, в основном, комплексные железистые ионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривенко, П. В. Специальные шлакощелочные цементы [Текст] / П. В. Кривенко. – К. : Будівельник, 1992. – 192 с.
2. Вернер, А. Новые воззрения в области неорганической химии [Текст] / А. Вернер. – М. : ОНТИ, 1936. – 63 с.
3. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] : Учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев ; Под ред. В. В. Тимашева. – М. : Выш. шк., 1980. – 472 с.
4. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] : Учебник для студ. вузов / А. В. Волженский. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1986. – 464 с.
5. Шишкін, А. А. Бетоны на основе шламов обогащения железных руд и щелочного компонента [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / Шишкін А. А. – Кривий Рог, 1989. – 177 с.

Получено 25.11.2012

Н. В. АСТАХОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ НАПОВНЮВАЧА З АКТИВОВАНИХ ВІДХОДІВ ГЗК,
ЗАЛІЗОСИЛІКАТНОГО ЛУЖНОГО КОЛОЇДНОГО РОЗЧИНУ, А ТАКОЖ ЇХ
ВПЛИВУ НА ГІДРАТАЦІЮ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Криворізький національний університет

Дослідженні причини підвищення гідралічної активності активованого наповнювача при його активації силікатами натрію. У процесі активації поверхня отриманого мінерального порошку насичується хімічно активними мінералами групи цеолітів, які і обумовлюють його підвищенну гідралічну активність. Рідка фаза, яка утворилася при цьому, являє собою залізосилікатний лужний колоїдний розчин. В результаті проведених експериментів досліджена ступінь гідратації портландцементу залежно від вмісту в ньому активованого наповнювача та залізосилікатного лужного колоїдного розчину. Було доведено, що введення активованого наповнювача та залізосилікатного лужного колоїдного розчину в портландцемент призводить до збільшення швидкості та ступеня його гідратації.

активований наповнювач, залізосилікатний лужний колоїдний розчин, портландцемент, гідратація, активація

NATALIA ASTAKHOVA

WASTE ACTIVATED FILLING OF ORE-DRESSING ENTERPRISE
FERRIFEROUS ALKALINE COLLOIDAL SOLUTION AS WELL AS THEIR
INFLUENCE ON PORTLAND CEMENT HYDRATION INVESTIGATION
Krivoy Rog National University

The reasons for increasing the activity of activated hydraulic filler when activated sodium silicate were investigated. During activation, the surface of derived mineral powder is saturated with zeolite group minerals, which cause its high hydraulic activity. The liquid phase is formed at the same time, represents a

ferriferous alkaline colloidal solution. The investigation experiments results determined the degree of Portland cement hydration, depending on the filler and activated ferriferous alkaline colloidal solution content. It was proved that the adding of activated filler and ferriferous alkaline colloidal solution in Portland cement increase its velocity and hydration degree.

activated filler, ferriferous alkaline colloidal solution, Portland cement, the hydration, the activation

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

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

Natalia Astakhova – PhD (Eng.), Assistant Professor, Technology of Building Products, Materials and Structures Department, Krivorozsk National University. Scientific interests: development of effective technologies of processing of waste raw material in the components of composition materials.

УДК 691.34; 535.65

М. А. СВИНАРЕВ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ ТИПА СБС НА СВОЙСТВА ЖИДКИХ ВЯЖУЩИХ

Установлены оптимальные технологические параметры производства смоломаслополимерного вяжущего для производства цветных термопластбетонов, а именно: целесообразно совмещать полимер (3 % кротона Д 1101) с индустриальным маслом М1($C_{25}^2 = 6,3$ с) или с М2($C_{25}^2 = 134$ с) в лабораторной мешалке при температуре 160 °C в течение 5 минут с последующим введением нефтеполимерной смолы и перемешивать в течение 60 минут. При данной технологии смоломаслополимерное вяжущее в сравнении с подобным органическим вяжущим, которое приготовлено по технологической схеме (масло+полимер (время перемешивания 10–150 минут при температуре 160 °C) + нефтеполимерная смола (время перемешивания 20–30 минут при температуре 160 °C) характеризуется более высокими значениями условной вязкости в 1,54 раза, когезии на разрыв в 8 раз, когезией на сдвиг 1,57 раза, сцеплением с поверхностью стекла 98 %.

полимер СБС, масло, нефтеполимерная смола, когезия, адгезия, органическое вяжущее, температура, условная вязкость

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

При получении термопластичных вяжущих, модифицированных полимерами, необходимо обеспечить их однородность, характеризуемую стабильностью и сходимостью результатов показателей качества. Эта задача сводится к разработке технологии получения органических вяжущих для производства цветных холодных термопластбетонных смесей, установлению оптимального температурного режима приготовления и времени совмещения компонентов, определению влияния свойств составляющих на технологию совмещения и свойств самого вяжущего.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

В настоящее время распространены две основные схемы получения дорожных вяжущих, модифицированных полимерными добавками. Первая схема предусматривает введение полимера непосредственно в битум в виде порошка или гранул, после чего производят их смешение до получения однородной массы. В соответствии со второй схемой полимер предварительно совмещают с пластификатором, после чего полученный раствор объединяют с модифицируемым битумом или пластификатор смешивают с битумом, а затем вводят в разжиженный битум полимер.

Детальное описание особенностей совмещения полимера непосредственно с матричным вяжущим при различных последовательностях введения компонентов в смеситель и температурных режимах дано в [1]. При рациональном сочетании компонентов и выборе соответствующей технологической схемы его приготовления предоставляется возможным регулировать свойства модифицированных вяжущих.

В [2] приведены сведения о влиянии времени перемешивания при температуре 185–195 °C в производственной мешалке планетарного типа битума БНД 90/130 с 3 % полимера Kraton D 1101. Увеличение времени перемешивания на протяжении 1,5–2,0 часов позволяло добиться стабильных значений пенетрации, температуры размягчения, эластичности.

Введение в битум раствора полимера в масле или гудроне согласно [3] приводит к ускорению процесса приготовления полимербитумного вяжущего, снижению температуры совмещения до 160 °C,

© М. А. Свинарев, 2013

формированию пространственной структурной сетки в системе при минимальном содержании полимера.

Подобную технологию используют при получении вяжущих для горячих цветных термопластобетонных смесей. Принципиальным их отличием от битумов, модифицированных непосредственно полимером (БМП), является необходимость совмещения трех компонентов: пластификатора, полимера и смолы [4]. Такая же технология приготовления вяжущего может быть использована и в случае цветного холодного пластбетона. При этом возможны две схемы смешения компонентов. Согласно первой смолу растворяют в масле, после чего вводят полимер. По второй схеме полимер совмещают с маслом, после чего полученным раствором пластифицируют смолу.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установление влияния времени перемешивания и последовательности введения компонентов на свойства жидкого смоломаслополимерного вяжущего.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Принятое для исследования вяжущее включает нефтеполимерную смолу, масло и полимер Kraton D-1101. Процентное соотношение смолы и масла в вяжущем принято близким 1:1. Добавка 3 % полимера, от суммарной массы смолы и масла, была достаточной для получения вяжущего необходимой консистенции. Поскольку распределение полимера в вяжущем в решающей степени зависит от его взаимодействия с пластифицирующим маслом, для исследования было принято два его вида: одно M1 с условной вязкостью по истечению $C_{25}^2 = 63$ с, второе M2 с вязкостью $C_{25}^2 = 134$ с. С учетом результатов исследования [3, 5] были приняты две схемы получения ЖСМПВ для обоих масел (рис.).

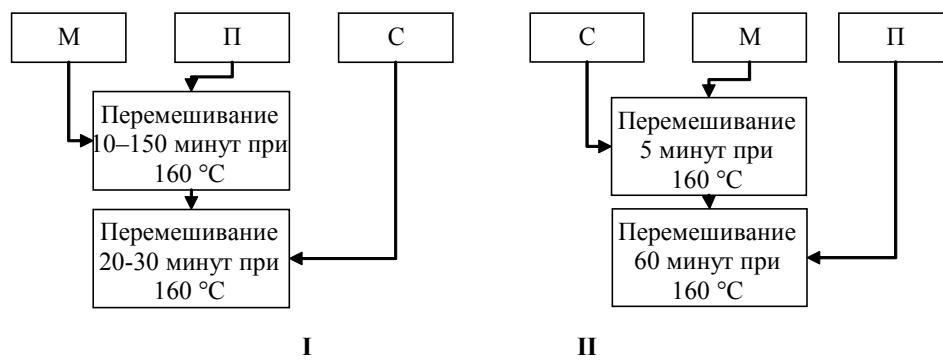


Рисунок – Схемы совмещения компонентов ЖСМПВ: I – предварительное объединение масла (M) с полимером (П), с последующим введением смолы; II – предварительное объединение смолы с маслом, с последующим введением полимера.

Первая схема предполагает совмещение масла с полимером в лабораторной мешалке при температуре 160 °C в течение 10–150 мин, последующее введение в раствор смолы и дополнительное перемешивание составляющих в течение 30 минут. Согласно второй схеме смолу пластифицируют маслом в течение 5 минут, после чего полученный раствор смешивают с полимером еще 60 минут при 160 °C.

Оценку качества полученных полимерных вяжущих производили по показателям: условной вязкости при истечении – (C_{60}^5), когезии при плоскопараллельном сдвиге – (τ), когезия на разрыв – (r), и адгезия по сцеплению со стеклом – (С).

Условную вязкость по истечению определяли по стандартной методике согласно ГОСТ 11503 [6]. Для определения когезии на сдвиг и разрыв по методам, разработанным на кафедре ТДСМ ХНАДУ, использовали полимерные термостойкие полоски, между которыми распределяли вяжущее толщиной 200 мкм и площадью 8 см² [7].

Поверхность полосок в зоне нанесения вяжущего предварительно обезжиривали растворителем и обезвоживали спиртом. Распределение ЖСМПВ по пленке осуществляли при помощи прибора УПП-10. Склейку формировали выдерживанием между ограничителями толщины слоя под давлением 62,5 г/см² в течение 10 минут. Полученную таким образом склейку помещали в разрывную машину и, в зависимости от способа ее закрепления, испытывали на сдвиг или разрыв.

Адгезию жидких вяжущих определяли по стандартной методике ДСТУ Б В.2.7-81-98 с тем отличием, что вяжущее распределяли на приборе УПП-10 при температуре 100 °C, после чего выдерживали в шкафу при температуре 90 °C в течение 15 минут. Выдерживание в воде продолжалось на протяжении 25 минут при температуре 85 °C [8].

При приготовлении ЖСМПВ по первой схеме масло с полимером перемешивали 10, 30, 90, 150 минут при температуре 160 °C. Затем пластифицированный полимер совмещали со смолой в течение 20 минут (1) и 30 минут (2, 3, 4).

По второй схеме маслом пластифицировали смолу при 160 °C на протяжении 5 минут, а затем в нее вводили полимер. Эту композицию перемешивали 60 минут при той же температуре (5 и 7).

Результаты исследований ЖСМПВ, полученных по двум технологическим схемам, приведены в таблице. Вяжущее 1, общее время получения которого составило 30 минут, характеризуется самыми высокими значениями условной вязкости по истечению, когезией на сдвиг и разрыв. В то же время для него характерна самая слабая адгезия. Вяжущее 4 характеризуется в 1,2 раза меньшей условной вязкостью, в 5,5 раз меньшей когезией на разрыв, в 1,5 раза меньшим сопротивлением сдвигу, но обладает самой высокой адгезией.

Таблица – Зависимость свойств ЖСМПВ от последовательности введения компонентов, времени их совмещения и вязкости пластификатора

Состав вяжущего	Номер вяжущего	Режим совмещения	Свойства вяжущих			
			C ₆₀ ⁵ , с	г, Н/м	τ·10 ⁴ , мПа	C, %
С – смола П – полимер M1 – масло с условной вязкостью $C_{25}^2 = 63$ с	1	(П+М 10 м)+(С20 м) схема I	96	10,8	2,33	50
	2	(П+М 30 м)+(С30 м) схема I	76	2,2	1,84	82
	3	(П+М 90 м)+(С30 м) схема I	76	2,0	1,84	96
	4	(П+М 150 м)+(С30 м) схема I	79	2,0	1,53	100
	5	(С+М 5 м)+(П60 м) схема II	148	88,0	3,68	98
С – смола П – полимер M2 – масло с условной вязкостью $C_{25}^2 = 134$ с	6	(П+М 30 м)+(С30 м) схема I	290	230,5	12,87	94
	7	(С+М 5 м)+(П60 м) схема II	332	250,2	12,87	95

При введении полимера в раствор смолы с маслом по схеме II образуется вяжущее с более высокими механическими свойствами. Так, условная вязкость вяжущего 5 увеличилась в 1,54 раза по сравнению с условной вязкостью вяжущего 1, когезия на разрыв – более чем в 8 раз, когезия при сдвиге – в 1,57 раза. Это можно объяснить тем, что при введении в смолу масла ухудшается растворяющая способность раствора в целом, в результате чего пептизация полимера уменьшается.

Физико-механические свойства вяжущих, приготовленных на основе масла (M2), менее чувствительны к схемам их приготовления. Так, условная вязкость вяжущего 6 меньше вязкости вяжущего 7 в 1,14 раза, когезия на разрыв – в 1,08 раза, когезия при сдвиге и адгезия остались практически одинаковыми.

Вяжущие, приготовленные на основе масла (M2) с сохранением долевого содержания всех составляющих и времени совмещения, характеризуются более высокими физико-механическими свойствами, чем вяжущие, приготовленные на масле (M1). Вяжущее 6, полученное на основе масла (M2), по сравнению с вяжущим 2, приготовленным по этой же схеме совмещения, с маслом (M1), характеризуется большей вязкостью в 3,8 раза, когезией на разрыв в 104 раза, когезией при сдвиге в 7 раз. Сравнивая вяжущие 5 и 7, приготовленные по второй схеме совмещения с использованием масел разной вязкости, можно отметить, что вяжущее 7 на масле (M2) приобретает более высокую вязкость – в 2,2 раза, когезию на разрыв – в 2,8 раза, когезию на сдвиг – в 3,5 раза, чем ЖСМПВ на масле с низкой вязкостью $C_{25}^2 = 63$ с.

Согласно [9] высокополимеры могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы, что зависит от жидкости, в которой они диспергируются. При объединении растворителя (в

рассматриваемом случае чистое масло или раствор низкомолекулярного полимера в масле) с высокополимером возможно проникание низкомолекулярной жидкости в среду молекул высокомолекулярного соединения, в результате чего может произойти раздвижка звеньев, а затем и цепей высокополимера [10]. Это приводит к совмещению полимера с другими компонентами и равномерное распределение его цепей по всему объему получаемого вяжущего. В то же время, согласно [5, 11], в цепи молекулы полимера Kraton D 1101 содержится около 90 % отвечающих за гибкость его цепей двойных C=C связей, которые при определенных условиях способны к окислению. В результате этого происходит разрыв цепи и тройной блок СБС расщепляется на два двойных, что сопровождается снижением консистенции и изменением свойств компаунда. Можно предположить, что в случае совмещения менее вязкого масла по первой схеме скорость протекания процессов растворения выше, чем скорость набухания и распределения цепей в объеме получаемого вяжущего. Именно с этим может быть связано уменьшение вязкости, когезии при сдвиге и раздире ЖСМПВ с увеличением времени перемешивания.

Повышенная растворимость может привести к снижению температур приготовления вяжущего или к перерасходу полимера. Так, в случае вяжущего 5 для получения физико-механических свойств, таких как у вяжущего 6, необходимо повысить количество полимера. И, наоборот, при удовлетворительности достигнутых свойств на уровне вяжущего 5 в составе ЖСМПВ 6 его содержание можно уменьшить.

ВЫВОДЫ

Обеспечение требуемого уровня свойств жидких смоломаслополимерных вяжущих может быть достигнуто выбором технологической схемы их приготовления. При этом необходимо учитывать концентрацию полимера и консистенцию пластификатора.

При разработке состава ЖСМПВ необходимо корректировать время совмещения и температуру в зависимости от консистенции пластификатора и количества полимера.

Рациональное сочетание компонентов и выбор соответствующей технологической схемы его приготовления позволяет регулировать свойства ЖСМПВ.

При использование пластификатора большей вязкости с предварительным введением его в смолу достигаются более высокие значения вязкостных, когезионных и адгезионных свойств вяжущих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] / Пер. с франц. под редакцией д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна. – Х. : Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
2. Властивості бітумополімерних в'яжучих, виготовлених у змішувачі планетарного типу [Текст] / В. П. Шевченко, С. М. Романенко, О. Е. Ребенок [та ін.] // Автодорожник України. – 2001. – № 4. – С. 36–38.
3. Гохман, Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве [Текст] / Л. М. Гохман. – М. : МАДИ, 2001. – 60 с.
4. Оксак, С. В. Цветные термопластбетоны на основе полимернефтяных вяжущих [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / С. В. Оксак. – Харьков, 2008. – 157 с.
5. Полимер KRATON D-1192 более стабильный и более удобный при переработке СБС полимер, используемый для модификации битума [Текст] : буклет / [Официальный дистрибутор компании KRATON POLYMERS в Украине МЧФ «АСТРА»]. – Харьков : [б. и.], 2006. – 7 с.
6. ГОСТ 11503-74. Битумы нефтяные. Метод определения условной вязкости [Текст]. – Взамен ГОСТ 11503-65 ; введ. 1976-01-01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 4 с. – (Межгосударственный стандарт)
7. Пат. 63201 Украина, 7МКВ G 01N7/00 C03C 17/28. Когезиометр [Текст] / Золотарев В. А, Малляр В. В., Ефремов С. В. ; заявитель и патентообладатель Золотарев В. А, Малляр В. В., Ефремов С. В. – № 2011 07147; заявл. 06.06.2011; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. – 3 с.
8. ДСТУ Б В.2.7-81-98. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения показателя сцепления с поверхностью стекла и каменных материалов [Текст]. – Введен впервые ; введ. 1999-03-01. – К. : Государственный комитет строительства, архитектуры и жилищной политики Украины, 1999. – 7 с. – (Национальный стандарт Украины)
9. Тагер, А. А. Растворы высокомолекулярных соединений [Текст] / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1951. – 205 с.
10. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. 2-е. – М. : Химия, 1968. – 522 с.
11. Моисеев, В. В. Термоэластопласти [Текст] / В. В. Моисеев. – М. : Химия, 1985. – 182 с.

Получено 04.12.02012

М. О. СВИНАРЬОВ

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ НАФТОПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ
ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТОМ ТИПУ СБС НА ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ
В'ЯЖУЧИХ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Встановлені оптимальні технологічні параметри виробництва смоломаслополімерного в'яжучого для виробництва кольорових термопластибетонів, а саме: доцільно поєднувати полімер (3 % Кротона Д 1101) з індустріальним маслом М1($C_{25}^2 = 6,3$ с) або с М2($C_{25}^2 = 134$ с) в лабораторній мішалці при температурі 160 °C протягом 5 хвилин з послідовним введенням нафтополімерної смоли і перемішувати протягом 60 хвилин. При цій технології смоломаслополімерне в'яжуче в порівнянні з подібним органічним в'яжучим, яке приготовлено за технологічною схемою (масло+полімер (час перемішування 10–150 хвилин при температурі 160 °C) + нафтополімерна смола (час перемішування 20–30 хвилин при температурі 160 °C) характеризується більш високими значеннями умовної в'язкості в 1,54 раза, когезії на розрив у 8 разів, когезії на зсув 1,57 раза, зчепленням з поверхнею скла 98 %.

полімер СБС, масло, нафтополімерна смола, когезія, адгезія, органічне в'яжуче, температура, умовна в'язкість

MAXIM SVYNAROV

THE IMPACT OF TECHNOLOGY MODIFICATIONS PETROLEUM RESIN TYPE SBS THERMOPLASTIC ELASTOMERS ON THE PROPERTIES OF LIQUID BINDER

Kharkov National Automobile Road University

The optimum technological parameters of production of resin-filled and oil polymeric bonding material have been set astringent for the production of colored thermoplastics concrete, namely: it is expedient to combine a polymer (3% croton of D 1101) with industrial butter of M1($C_{25}^2 = 6,3$ с) or with M2 ($C_{25}^2 = 134$ с) in a laboratory mixer at the temperature of 160 °C during 5 minutes with subsequent introduction of oil and polymeric resin and to mix during 60 minutes. At this technology of oil and polymeric astringent by comparison to similar organic astringent, which is prepared on a flow sheet (oil polymer (time of interfusion is 10–150 minutes at the temperature of 160 °C) + oil and polymeric petroleum resin (time of interfusion is 20–30 minutes at the temperature of 160 °C) is characterized more high values of conditional viscosity in 1,54 time, cohesion on a break in 8 times, by a cohesion on a change 1,57 time, tripping with the surface of glass 98 %.

polymer of SBS, butter, oil and polymeric petroleum resin, cohesion, gripping power, organic astringent, temperature, conditional viscosity

Свинарьов Максим Олександрович – молодший науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: кольорові органобетони, енергоощадні технології при виробництві асфальтобетону, антиадгезійні добавки.

Свинарев Максим Александрович – младший научный сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: цветные органобетоны, энергосберегающие технологии при производстве асфальтобетона, антиадгезионные добавки.

Maxim Svynarov – Junior Researcher, Road-Building Materials Technology Department Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: colour concretes on organic binder, low energy technology of asphalts, adhesive additives.

УДК 625.7/8

**А. М. ОНИЩЕНКО^a, В. Ф. НЕВІНГЛОВСЬКИЙ^a, М. В. ГАРКУША^a, О. С. РІЗНІЧЕНКО^a, С. Ю. АКСЬОНОВ^a,
О. О. БІЛАН^b**

^a Національний транспортний університет, ^b Державний науково-технічний центр інспекції якості та сертифікації дорожньої продукції «Дор'якість»

ЗАХОДИ З ПІДВИЩЕННЯ КОЛІЄСТІЙКОСТІ АСФАЛЬТОБЕТОННОГО ПОКРИТТЯ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ З ІНТЕНСИВНИМ РУХОМ ВЕЛИКОВАНТАЖНИХ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

У статті розглядаються методи підвищення колієсності асфальтобетонного покриття нежорсткого дорожнього одягу автомобільних доріг загального користування з інтенсивним рухом великовантажних транспортних засобів за рахунок забезпечення конструктивних, технологічних та матеріалознавчих факторів. Утворення колії є наслідком поступового накопичення залишкових деформацій в асфальтобетонному покритті та в шарах основи нежорсткого дорожнього одягу і ґрунті земляного полотна від дії транспортних засобів, як при високій температурі влітку, так і при високій вологості зв'язаних ґрунтів в різні періоди року. В той же час існує методика розрахунку нежорсткого дорожнього одягу передбачає для розрахунку за другою групою критерію граничного стану за недопустимими деформаціями у вигляді колії розгляд як розрахункового лише чотири-п'ятимісячного періоду з максимальною вологістю ґрунту. При чому для цього застосовується критерій за допустимим прогином або модулем пружності, що не враховує реальне накопичення пластичних деформацій, а є мірою загальної жорсткості конструкції дорожнього одягу, що чинить опір пружному прогину.

колійність, деформація, дорожній одяг, асфальтобетонне покриття, залишкові деформації, основа, рівність покриття

ВСТУП

При експлуатації автомобільних доріг колія є одним із найбільш небезпечних видів деформацій і руйнувань, що суттєво погіршують безпеку дорожнього руху. Згідно з існуючими правилами ремонту та утримання автомобільних доріг загального користування України [1–3] появя колії на проїздній частині доріг, що експлуатуються, недопустима, а та, що виникла, підлягає терміновій ліквідації.

Порушення поперечної рівності асфальтобетонного покриття у формі утворення колії створює небезпечні умови для руху автомобілів: підвищується ризик втрати управління автомобілем під час здійснення маневрів; застій води в колії може приводити до аквапланування коліс автомобіля і, як наслідок, до втрати управління автомобілем; у зимовий період є небезпека замерзання води в колії, а також ускладнюється ефективне видалення з колії сніжно-льодових відкладень, що збільшує зимову ковзкість в смузі накату та ін.

Відсутність об'єктивної методики розрахунку стосовно утворення колії на асфальтобетонному покритті, постійне зростання навантажень від транспортних засобів (збільшення інтенсивності руху, збільшення долі великовантажних транспортних засобів, збільшення кількості осей на транспортних засобах, збільшення тиску у колесах, застосування однобалонних шин та ін.), аномалії погодних кліматичних умов в останні роки приводить до більш інтенсивного утворення колії на асфальтобетонному покритті. Все це вимагає розробки ефективних заходів, що сприятимуть підвищенню колієсності асфальтобетонного покриття з урахуванням основних чинників, що призводять до колієутворення та існуючого досвіду експлуатації автомобільних доріг України.

Всі різноманітні чинники утворення колії можна розділити на три основні групи:

конструктивні – недостатня міцність дорожньої конструкції, недостатнє зчеплення між асфальтобетонними шарами покриття та основою, накопичення залишкових деформацій у ґрунті земляного полотна, накопичення пластичних деформацій в асфальтобетонних шарах та ін.;

© А. М. Онищенко, В. Ф. Невінгловський, М. В. Гаркуша, О. С. Різничченко, С. Ю. Аксьонов, О. О. Білан, 2013

технологічні – неоднорідність (сегрегація) при виготовленні та укладанні асфальтобетонної суміші, недостатні або надмірні витрати підгрунтовки, недостатнє ущільнення основи та асфальтобетонних шарів покриття та ін.;

матеріалознавчі – недостатність вимог до асфальтобетону, асфальтобетонної суміші та її компонентів, а також до матеріалів шарів основи.

Конструктивні заходи щодо підвищення колієстійкості дорожнього одягу з асфальтобетонним покриттям

Для підвищення колієстійкості асфальтобетонного покриття при конструкуванні дорожнього одягу нежорсткого типу для важкого та інтенсивного руху слід дотримуватись наступних принципів:

- застосування в робочій зоні земляного полотна стабілізованих або укріплених неорганічними в'яжучими грунтів;
- застосування в дренуючих шарах основи штучного дробленого піску або щебенево-піщаних сумішей;
- застосування між ґрунтом земляного полотна та основою дорожнього одягу геотекстильних матеріалів згідно з розділом 6 ВБН В.2.3-218-544;
- застосування між піщаною основою і щебеневим шаром основи геотекстильних матеріалів згідно з розділом 6 ВБН В.2.3-218-544;
- застосування в шарах основи щебенево-піщаних сумішей, неукріплених та укріплених неорганічними в'яжучими згідно з ВБН В.2.3-218-189;
- не рекомендується застосовувати в шарах основи фракційний щебінь, фракційний щебінь з просочуванням та напівпросочуванням органічними в'яжучими, а також чорний щебінь;
- рекомендується виконувати підгрунтовку поверхні основи покриття бітумом, модифікованим полімерами згідно з ДСТУ Б В.2-7-135 (орієнтовні витрати підгрунтовки призначати згідно з ДБН В.2.3-4, а їх уточнення здійснювати з урахуванням вимог СОУ 45.2-00018112-046 для забезпечення максимального зчеплення між шарами асфальтобетону) [2–3];
- при застосуванні шарів асфальтобетонного покриття з підвищеною колієстійкістю рекомендується перевіряти асфальтобетони різної гранулометрії за методикою згідно з СОУ 45.2-00018112-020 та СОУ 45.2-00018112-039.

При зведенні земляного полотна із ґрунтів при умові зволоження за II та III типом згідно з розділом 6 ДБН В.2.3-4 рекомендується укріплювати ґрунти активної зони земляного полотна неорганічними в'яжучими. При цьому необхідно обов'язково влаштовувати дренаж згідно з розділом 5 ВБН В.2.3-218-544, та/або влаштувати фільтрувальні прошарки згідно з розділом 4 ВБН В.2.3-218-544 та іншими нормативними документами.

Для запобігання колієутворення на автомобільних дорогах з рухом великовантажних транспортних засобів у верхньому шарі покриття рекомендується застосовувати асфальтобетонні суміші типу А та ІІІА. Це підтверджено результатами експериментальних випробувань стійкості асфальтобетонів різної гранулометрії до утворення колії, що наведені в роботах [1, 4–6]. Автори цих досліджень стверджують, що серед вказаних дрібнозернистих асфальтобетонів найменша глибина колії притаманна типу А, а найбільша типу В.

Товщини проміжних шарів дорожнього одягу слід призначати такими, щоб під дією розрахункових навантажень у монолітних шарах основи з матеріалів, укріплених неорганічними чи в'яжучими, а також комбінованими в'яжучими, розтягувальні напруження при згині не перевищували допустимого, а в зернистих і малозв'язних матеріалах (gravій, пісок, суміші на основі рідких органічних в'яжучих і т. ін.) не виникали б неприпустимі деформації зсуву і не відбувалась їх дезінтеграція.

З урахуванням вищепередвидених вимог рекомендується у зв'язку з небезпекою утворення глибокої колії встановити обмеження для дорожніх покріттів по параметру допустимої глибини колії, що наведено в таблиці 1. Ділянки доріг з глибиною колії більше допустимих значень

Таблиця 1 – Допустима глибина колії

Шифр району	Глибина колії на різних категоріях дороги, мм / розрахункова швидкість руху, км/год			
	I/>120	II/100	III/80	IV–V/60
A-1; A-2	5/20	12/27	20/35	27/45
A-3; A-4	5/20	12/27	20/35	27/45
A-5; A-6	10/25	15/30	25/40	30/50
A-7	10/25	15/30	25/40	30/50

Примітка: Вимоги до глибини колії: у чисельнику – допустима колія, у знаменнику – гранично допустима глибина колії

відносяться до небезпечних для руху автомобілів і вимагають негайного проведення робіт по усуненню колії та підсиленню конструкції.

Міжремонтний термін для проведення робіт з усунення на асфальтобетонних покриттях колії недопустимої глибини з метою відновлення поперечної рівності покриття (термін служби дорожнього покриття за критерієм поперечної рівності) рекомендується не менше зазначених у таблиці 2 значень [7].

Таблиця 2 – Норми міжремонтних строків служби дорожніх одягів (капітальний ремонт)

Категорія автомобільної дороги	Інтенсивність руху, трансп. одиниць/добу	Строк експлуатації дорожнього покриття для дорожньо-кліматичних зон, в роках			
		A-1; A-2	A-3; A-4	A-5; A-6	A-7
I	≥ 10 000	8	8	7	7
II	≥ 5 000				
III	≥ 3 000				
IV–V	≥ 2 500	6	6	5	5
I	5 000–10 000	7	7	6	6
II	3 000–5 000				
III	1 500–3 000				
IV–V	1 000–2 500	6	6	5	5
I	≤ 2 500	4	4	3	3
II	≤ 2 500				
III	150–1 000				
IV–V	≤ 150				

Примітка: Для верхніх шарів покриття із асфальтобетону типу А, із щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА), асфальтобетону на бітумі модифікованому полімерами при влаштуванні шарів зносу термін роботи по ремонту автомобільних доріг підвищується на 40–45 % з заокругленням до цілого числа років.

Технологічні заходи при влаштуванні конструкції дорожнього одягу з асфальтобетонним покриттям підвищеної коліестійкості

При спорудженні земляного полотна потрібно дотримуватись технології зведення конструкції земляного полотна та забезпечення якості робочого шару відповідно до вимог ДБН В.2.3-4 і ВБН В.2.3-218-171[8–10].

З метою забезпечення однорідності при стабілізації чи укріпленні шару дорожнього одягу рекомендується застосовувати холодний ресайклінг на дорозі або в стаціонарних чи пересувних змішувачах примусової дії згідно з ВБН В.2.3-218-545 та ВБН В.2.3-218-537.

З метою підвищення розподільчої та несучої здатності між ґрунтом земляного полотна і основою, між щебеневою основою і асфальтобетонним покриттям рекомендується використовувати геосинтетичні матеріали. При застосуванні геосинтетичних матеріалів для підвищення стабільності ґрунту земляного полотна рекомендується дотримуватись вимог ВБН В.2.3-218-544.

Для зменшення зволоження ґрунту земляного полотна та основи дорожнього одягу рекомендується передбачати такі заходи, як зміцнення узбіч, забезпечення їх належного поперечного похилу і водонепроникності, влаштування бордюрів і лотків, а також забезпечення безпечної відстані від брівки земляного полотна до рівня тривалих поверхневих вод, підвищене ущільнення (до $K = 1,03...1,05$) верхньої частини робочого шару в дорожньо-кліматичних зонах У-II, У-III.

При влаштуванні асфальтобетонного покриття підвищеної коліестійкості рекомендується дотримуватись технологічного регламенту, приділяючи особливу увагу наступним технологічним операціям:

- підготовка основи дорожнього одягу;
- підгрунтовка шару основи;
- транспортування асфальтобетонної суміші;
- укладання асфальтобетонної суміші;
- контроль якості робіт.

Всі роботи необхідно виконувати згідно з ДБН В.2.3-4. До початку влаштування асфальтобетонних шарів дорожнього одягу слід скласти та затвердити графік виконання робіт, розробити транспортну схему та технологічну карту на влаштування асфальтобетонних шарів дорожнього одягу.

Для зменшення втрат тепла асфальтобетонної суміші під час транспортування, слід застосовувати великовантажні автомобілі вантажопідйомністю 25–40 тон з кузовами, що підігриваються, а також обов'язковим укриттям гарячої суміші. При цьому для збереження температури асфальтобетонної суміші на автосамоскидах необхідно влаштовувати повітряний прошарок між тентом та поверхнею суміші.

Рух автомобільного транспорту при транспортуванні асфальтобетонної суміші необхідно організувати таким чином, щоб забезпечити безперервне укладання суміші.

Асфальтобетонна суміш укладається відповідно з технологічною картою на влаштування асфальтобетонного покриття.

Укладання асфальтобетонної суміші рекомендується виконувати асфальтоукладальніками, які обладнані подвійним трамбувальним бруском та вигладжуval'noю віброплитаю або трамбувальним бруском, вигладжуval'noю віброплитаю та гідралічними пресувальними планками.

При укладанні асфальтобетонної суміші для підвищення колієстійкості рекомендується застосування перевантажувача. Використання перевантажувача вирішує одночасно такі технологічні задачі – зменшує гранулометричне та температурне розшарування асфальтобетонної суміші (сегрегацію), а також виконує постійне завантаження бункера асфальтоукладальника сумішю, що сприяє покращенню рівності асфальтобетонного покриття та підвищенню колієстійкості. Укладання слід проводити на всю ширину проїзної частини. Ущільнення здійснюють важкими гладковальцевими котками згідно з ДБН В.2.3-4. Роботи по ущільненню необхідно організувати так, щоб протягом зміни котки не мали перерви в роботі.

Рекомендується слідкувати за процесом ущільненням шарів конструкції дорожнього одягу шляхом постійної перевірки коефіцієнта ущільнення під час укладання.

Регулювання властивостей матеріалів конструкцій дорожнього одягу для підвищення колієстійкості

Для підвищення колієстійкості асфальтобетонного покриття рекомендується застосовувати заходи по укріпленню незв'язних матеріалів шарів основи та ґрунту земляного полотна.

Стійкість до накопичення залишкових деформацій робочої зони земляного полотна рекомендується підвищувати за рахунок оптимізації його зернового складу.

Укріплення ґрунту робочої зони земляного полотна неорганічними в'яжучими рекомендується здійснювати для автомобільних доріг I, II, III категорій. Укріплений ґрунт повинен відповідати вимогам ВБН В.2.3-218-002, ВБН В.2.3-218-541.

Стійкість робочої зони земляного полотна рекомендується підвищувати за рахунок використання геосинтетичних матеріалів для ґрунту згідно з ВБН В.2.3-218-544, ВБН В.2.3-218-171, ВБН В.2.3-218-173, ВБН В.2.3-218-186.

Для шарів основи нежорсткого дорожнього одягу не рекомендується застосовувати фракційний щебінь та чорний щебінь методом заклинки у зв'язку з їхньою дезінтеграцією під час експлуатації при дії великовантажних транспортних засобів. Для цього рекомендується застосовувати рядовий щебінь або піщано-щебеневі суміші, що відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-75.

Ефективним способом з попередження утворення колії в асфальтобетонах є введення до бітуму різних полімерних добавок, таких як [11, 12]: каучукоподібні-еластомери (натуральні та синтетичні каучуки; де вулканізований гумовий дрібняк); термопластичні (поліетилен, поліпропілен); термо-реактивні (епоксидні смоли); термоеластопластичні (дивінілстирольний, дивінілметастирольний).

У шарах основи рекомендується застосовувати піщано-щебеневі суміші, укріплені неорганічними в'яжучими. Їх властивості повинні відповідати вимогам ВБН В.2.3-218-189.

Для підвищення колієстійкості асфальтобетонного покриття автомобільних доріг I, II, III категорій рекомендується застосовувати бітуми, модифіковані полімерами марок БМП 40/60-56, БМП 60/90-52, БМП 90/130-49, які повинні відповідати вимогам ДСТУ Б В.2.7-135, СОУ 45.2-00018112-067 та вимогам: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °C, в межах 55–95, 0,1 мм; температура розм'якшеності за кільцем і кулею, е нижче 75 °C; еластичність за температури 25 °C, не менше 80 %.

Зерновий (гранулометричний) склад мінеральної частини асфальтобетону для підвищення колієстійкості рекомендується застосовувати в асфальтобетонних шарах суміші типів А згідно з ДСТУ Б В.2.7-119, СОУ 45.2-00018112-057 та щебенево-мастиковий асфальтобетон згідно з ДСТУ Б В.2.7-127 для I, II та III категорії доріг.

Асфальтобетонні суміші та асфальтобетон залежно від категорії та дорожньо-кліматичного районування повинні відповідати вимогам до фізико-механічних властивостей згідно з ДСТУ Б В.2.7-119,

СОУ 45.2-00018112-057, ДСТУ Б В.2.7-127. Асфальтобетон верхнього шару повинен відповісти вимогам колієстійкості згідно з таблицею 3.

Таблиця 3 – Вимоги до колієстійкості асфальтобетону

Назва показників	Норми відповідно до районування			
	A-1; A-2	A-3; A-4	A-5; A-6	A-7
1. Границя міцності при стиску R_{50} , МПа, за температури 50 °C: – для асфальтобетонів із сумішай типів: A, не менше B, не менше – для ІІІМА; не менше	1,8/1,5 2,0/1,7 1,5/1,1	1,9/1,6 2,1/1,8 1,5/1,2	2,0/1,7 2,2/1,9 1,6/1,3	2,1/1,8 2,3/2,0 1,7/1,4
2. Глибина колії w , мм, при температурі випробувань 60 °C та навантаженні на колесо 700 Н: – для асфальтобетонів із сумішай типів: A, не більше B, не більше – для ІІІМА; не більше	3,0	3,0	3,0	3,0
3. Коефіцієнт колієстійкості $[K_K^H]$: – для асфальтобетонів із сумішай типів: A, не більше B, не більше – для ІІІМА; не більше	1,2	1,2	1,2	1,2

Перевірку асфальтобетону вимогам на колієстійкість здійснюють у наступній послідовності: перевіряють підібраний склад асфальтобетонної суміші за показником міцності при стиску за температури 50 °C (R_{50} , МПа) асфальтобетону; якщо задовільняється вимога за показником R_{50} , то здійснюють перевірку за показником глибини колії за температури 60 °C (w , мм); якщо задовільняється вимога за показником w , то здійснюють перевірку коефіцієнта колієстійкості $[K_K^H]$ за методикою, згідно з Р В.2.3-218-21476215-795.

Температуру випробування приймають рівною максимальній температурі T_{\max}^{noe} покриття цього регіону або встановлюють за аналітичною залежністю:

$$T_{\max}^n = (T_{\max}^{noe} - 0,00618 \times \varphi^2 + 0,2289 \times \varphi + 42,2) \times (0,9545) - 17,78, \quad (1)$$

де φ – географічна широта об'єкта будівництва в градусах;

T_{\max}^{noe} – середня висока температура повітря за сім днів, °C.

Значення параметрів аналітичної залежності (1). T_{\max}^{noe} встановлюють на основі ДСТУ-Н Б В.1.1-27. Емпіричні коефіцієнти аналітичної залежності (1) рекомендується уточнювати на основі метеорологічних даних за останні 15 років для відповідного району будівництва. Значення встановлюють T_{\max}^{noe} з вірогідністю 0,98.

Показник однорідності асфальтобетонної суміші необхідно оцінювати за коефіцієнтом варіації показника границі міцності на стиск асфальтобетону за температури 50 °C згідно з методикою ДСТУ Б В.2.7-89 (ГОСТ 12801). Він не повинен перевищувати для асфальтобетонів: для автомобільних доріг I, II категорії – 15; для III категорії – 18.

Для підвищення колієстійкості асфальтобетону шарів покриття та основи рекомендується проектувати склад асфальтобетону для кожного конкретного об'єкта безпосередньо з використанням тих матеріалів, що передбачені на цьому об'єкті будівництва.

Для підгрунтовки поверхні основи шару автомобільних доріг I, II та III категорії рекомендується застосовувати бітуми, модифіковані полімерами згідно з ДСТУ Б В.2.7-135 (орієнтовні витрати підгрунтовки рекомендується призначати згідно з ДБН В.2.3-4, а їх уточнення здійснювати з урахуванням вимог СОУ 45.2-00018112-046). При використанні бітумного в'яжучого його орієнтовна витрата складає (0,4–0,6) кг/м², дані межі уточнюються експериментально на основі випробувань згідно з СОУ 45.2-00018112-046, вибираючи таку витрату бітумного в'яжучого, що дає найкращі результати за показником міцності зчеплення при зсуви.

Рекомендується застосовувати бітум, модифікований полімером, який повинен відповісти вимогам ДСТУ Б.В. 2.7-135 та вимогам: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °C, в межах 45–65 0,1 мм; температура розм'якшеності за кільцем і кулею, не нижче 85,0 °C; еластичність за температури 25 °C не менше 90 %; зчеплюваність із поверхнею гранітного щебеню не менше 5 балів; міцність зчеплення з основою не менше 0,55 МПа.

ВИСНОВКИ

Для забезпечення колієстійкості асфальтобетонного покриття при проектуванні дорожнього одягу необхідно керуватися наступними принципами:

а) конструкція дорожнього одягу в цілому повинна задовольняти транспортно-експлуатаційні вимоги, які ставляться до дороги певної категорії з очікуванням у перспективі складом й інтенсивністю руху, з урахуванням зміни інтенсивності протягом заданих міжремонтних термінів і передбачуваних умов ремонту й утримання;

б) конструкція одягу може бути прийнята типовою чи розроблено індивідуально для кожної ділянки або ряду ділянок дороги, що характеризуються подібними природними умовами (грунт робочого шару земляного полотна, умови його звологення, клімат, забезпеченість місцевими дорожньо-будівельними матеріалами і т. ін.) з однаковими розрахунковими навантаженнями;

в) у районах, недостатньо забезпечених стандартними кам'яними матеріалами, допускається (при відповідному обґрунтуванні) застосовувати місцеві кам'яні матеріали, побічні продукти промисловості та ґрунти, властивості яких можуть бути поліпшенні шляхом їх обробки в'яжучими матеріалами (цемент, бітум, вапно, активні золи віднесення і т. ін.) Одночасно треба прагнути до створення конструкції по можливості найменш матеріалоємної;

г) конструкція повинна бути технологічною й забезпечувати можливість максимальної механізації й автоматизації дорожньо-будівельних процесів. Для досягнення цієї мети кількість шарів і видів матеріалів у конструкції повинна бути мінімальною;

д) при конструкуванні необхідно враховувати реальні умови проведення будівельних робіт (літня чи зимова технологія і т. ін.) і досвід служби доріг у конкретному заданому районі.

При виборі матеріалів для влаштування шарів дорожнього одягу необхідно враховувати такі положення:

а) покриття і верхні шари основи повинні відповісти проектним навантаженням і бути водо-, морозо- і термостійкими, а також мати найкращі деформаційні якості і теплофізичні властивості;

б) конструкція дорожнього одягу в місцях зупинок громадського транспорту, на регульованих перехрестях і в інших місцях зміни швидкості руху чи на затяжних спусках повинна забезпечувати підвищений опір зсуву при високих літніх температурах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кірчек, Ю. О. Визначення геометричних параметрів автомобільних доріг із колією та засоби ліквідації колійності [Текст] / Ю. О. Кірчек, А. А. Сухоребрий, О. В. Молчанов // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2008. – № 1–2. – С. 22–26.
2. ДБН В.2.3-4:2007. Споруди транспорту. Автомобільні дороги. Частина I. Проектування. Частина II. Будівництво [Текст]. – На заміну ДБН В.2.3-4-2000 ; чинні від 2008-03-01. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2007. – 91 с.
3. ВБН В.2.3-218-186-2004. Споруди транспорту. Дорожній одяг нежорсткого типу [Текст]. – На заміну ВСН 46-83 ; чинний від 2005-01-01. – К. : Укравтодор, 2004. – 176 с. – (Відомчі будівельні норми України).
4. До питання про методи оцінки та показники зсувостійкості асфальтобетонів [Текст] / В. К. Жданюк, В. М. Даценко, С. А. Чугуенко, О. О. Воловик // Автошляховик України. – 2008. – № 3. – С. 28–30.
5. Устойчивость асфальтобетонов различных гранулометрических типов к накоплению пластических деформаций в виде колеи [Текст] / В. К. Жданюк, В. М. Даценко, Е. М. Зражевец [и др.] // Материалы юбилейной научно-технической конференции «80 лет Белорусской дорожной науке» / Под редакцией С. Е. Кравченко. – Минск : БелдорНИИ, 2008. – С. 105–111.
6. Поздняков, М. К. Разработка метода оценки сопротивляемости асфальтобетона колеобразованию [Текст] / М. К. Поздняков, Н. В. Быстров // Ассоциация исследователей асфальтобетона : Сборник докладов / Под редакцией Н. В. Быстрова, И. Б. Курденкова. – М. : МАДИ, 2010. – С. 91–99.
7. Р В.2.3-218-21476215-795:2011. Рекомендації щодо підвищення колієстійкості асфальтобетонного покриття [Текст]. – Київ : Укравтодор, 2011. – 33 с.
8. СОУ 45.2-00018112-046:2009. Асфальтобетон дорожній. Методика оцінки зчеплення між асфальтобетонними шарами при зсуві [Текст]. - Київ : Укравтодор, 2019. – 10 с.
9. СОУ 45.2-00018112-020:2009. Асфальтобетон дорожній. Методи випробування на стійкість до накопичення залишкових деформацій [Текст]. – Київ : Укравтодор, 2019. – 16 с.
10. ВБН В.2.3-218-002-95. Проектування і будівництво основ та покріттів автомобільних доріг із кам'яних матеріалів, промислових відходів і ґрунтів, укріплених цементом [Текст]. – К. : Укравтодор, 1995. – 48 с.
11. Mechanistic Evaluation of the Georgia Loaded Wheel Tester for Superpave Asphalt mixtures: Technical report (final) [Текст] / The University of Akron, Department of Civil Engineering, College of Engineering; report № FHWA / OH-2004/008; contract № 14751(0). – A., 2004. – 347 p.

12. Гохман, Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве [Текст] / Л. М. Гохман / Применение полимерно-битумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС : Сборник статей / МАДИ. – М. : МАДИ, 2001. – С. 5–60.

Отримано 25.11.2012

А. Н. ОНИЩЕНКО^a, В. Ф. НЕВИНГЛОВСКИЙ^a, Н. В. ГАРКУША^a,
А. С. РИЗНИЧЕНКО^a, С. Ю. АКСЕНОВ^a, А. А. БІЛАН^b
МЕРЫ ПО ПОВЫШЕНИЮ КОЛЕЕСТОЙКОСТИ АСФАЛЬТОБЕТОННОГО
ПОКРЫТИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ С ИНТЕНСИВНЫМ
ДВИЖЕНИЕМ БОЛЬШЕГРУЗНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

^a Национальный транспортный университет, ^b Государственный научно-технический центр инспекции качества и сертификации дорожной продукции «Доркачество»

В статье рассматриваются методы повышения колеестойкости асфальтобетонного покрытия нежесткой дорожной одежды автомобильных дорог общего пользования с интенсивным движением большегрузных транспортных средств за счет обеспечения конструктивных, технологических и материаловедческих факторов. Образование колеи является следствием постепенного накопления остаточных деформаций в асфальтобетонном покрытии и в слоях основы нежесткой дорожной одежды и грунте земляного полотна от действия транспортных средств как при высокой температуре летом, так и при высокой влажности связанных грунтов в разные периоды года. В то же время существующая методика расчета нежесткой дорожной одежды предусматривает для расчета по второй группе критерия предельного состояния по недопустимым деформациям в виде колеи рассмотрение в качестве расчетного лишь четырех-пяти месячного периода с максимальной влажностью почвы. Причем для этого применяется критерий по допустимому прогибу или модулю упругости, который не учитывает реальное накопление пластических деформаций, а является мерой общей жесткости конструкции дорожной одежды, сопротивляющейся упругому прогибу.

колейность, деформация, дорожная одежда, асфальтобетонное покрытие, остаточные деформации, основа, ровность покрытия

ARTHUR ONISCHENKO^a, VADYM NEVINGLOVSKY^a, MYKOLAY GARKUSHA^a,
OLEKSANDR RIZNICHENKO^a, SERGEI AKSENOV^a, OLEXANDER BILAN^b
MEASURES TO IMPROVE TRACK HARDNESS OF ASPHALT CONCRETE
ROADS WITH HEAVY TRAFFIC OF HEAVY VEHICLES

^a National Transport University, ^b State Scientific and Technical center of quality inspection and certification of road production «Dorkyakost»

The article discusses the ways of increasing of track hardness of asphalt coating of non-rigid pavement public roads with heavy traffic of heavy vehicles by providing design, technology and materials science factors. Track construction is a consequence of the gradual accumulation of residual strains in asphalt pavement and base layers of non-rigid pavement and soil sub grade from the effects of vehicles as at high temperatures in summer and at high humidity coupled soil at different periods of the year. At the same time, the existing method of calculation of non-rigid pavement provides for the calculation of the second group of criteria limit condition for unacceptable deformations in a rut consideration as the settlement only four or five month period with a maximum moisture content of the soil. Moreover for this criterion is applied for allowable deflection or elastic modulus, which ignores the actual accumulation of plastic deformation, and is a measure of the overall stiffness of pavement that resists elastic deflection.

rutting, deformation, pavement apparel, asphalt coating, residual deformation, foundation, evenness coating

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

Невінгловський Вадим Федорович – аспірант, заступник директора ООО «ЕВРОКОНСАЛТСЕРВІСГРУП». Наукові інтереси: підвищення довговічності асфальтобетонних покрівель за рахунок використання полімерних латексів на штучних спорудах автомобільних доріг.

Гаркуша Микола Васильович – аспірант кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: підвищення колієстійкості дорожнього одягу за рахунок укріплення шарів основи.

Різниченко Олександр Сергійович – аспірант кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету. Наукові інтереси: забезпечення зсуводостійкості асфальтобетонного покриття на мостах.

Аксенов Сергій Юрійович – аспірант, кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Національного транспортного університету. Наукові інтереси: Підвищення колієстійкості і тріщиностійкості асфальтобетонних шарів за рахунок використання полімерів.

Білан Олександр Олександрович – завідувач відділу дорожніх одягів ДНТЦ «Дор'якість». Наукові інтереси: випробування дорожніх одягів на кільцевому стенді. Розробка рекомендацій щодо запобігання колієутворення на дорожніх покриттях.

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

Невингловский Вадим Федорович – аспирант, заместитель директора ООО «ЕВРОКОНСАЛТСЕРВИСГРУП». Научные интересы: повышение долговечности асфальтобетонных покрытий за счет использования полимерных латексов на искусственных сооружениях автомобильных дорог.

Гаркуша Николай Васильевич – аспирант кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: повышение колеестойкости дорожной одежды за счет укрепление слоев основы.

Ризниченко Александр Сергеевич – аспирант кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: обеспечение сдвигостойчивости асфальтобетонного покрытия на мостах.

Аксенов Сергей Юрьевич – аспирант кафедры дорожно-строительных материалов и химии Национального транспортного университета. Научные интересы: повышение колеестойкости и трещиностойкости асфальтобетонных слоев за счет использования полимеров.

Білан Александр Александрович – заведуючий отделом дорожних одягів Государственный научно-технический центр инспекции качества и сертификации дорожной продукции «Доркачество». Научные интересы: испытания дорожных одягів на кольцевом стенде. Разработка рекомендаций по предотвращению колеобразования на дорожных покрытиях.

Arthur Onischenko – PhD (Eng.), Associate Professor, Road-building Materials and Chemistry Department, National Transport University. Scientific interests: Increase of longevity of bituminous concrete layers due to the use of polymeric latexes. Development of recommendations in relation to the increase of longevity of structural layers of non-rigid traveling clothes from the bituminous concrete of modified polymeric latexes.

Vadym Nevinglovsy – postgraduate, vice-principal of LLC «EVROKONSALTSERVISGRUP». Scientific interests: increase of operating life of bituminous concrete pavement with the use of polymer latex on the engineering structures of highway.

Mykolay Garkusha – postgraduate student, Road-building Materials and Chemistry Department, National Transport University. Scientific interests: increase of firmness of track road clothes for the account strengthening of layers of a basis.

Oleksandr Riznichenko – postgraduate, Road-building Materials and Chemistry Department, National Transport University. Scientific interests: ensuring of resistance shear of asphalt pavement on bridges.

Sergei Aksenov – post graduate student, Road-building Materials and Chemistry Department, National Transport University. Scientific interests: improving of track hardness and crack asphalt layers by the use of polymers.

Alexander Bilan – Head of Department of pavement DNTTS «Doryakist». Scientific interests: the test pavement at the wheel stand. Development of recommendations for the prevention of track formation on pavements.

УДК 667.6

Р. С. ЄРМОЛЮК

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського

АНАЛІЗ СТАНУ І ПЕРСПЕКТИВ РОЗВИТКУ НОРМАТИВНОЇ ДОКУМЕНТАЦІЇ, ЯКА РЕГЛАМЕНТУЄ ЯКІСТЬ І БЕЗПЕКУ ФАРБ В УКРАЇНІ, У КОНТЕКСТІ ЗАГАЛЬНОЄВРОПЕЙСЬКИХ НОРМ

Показана актуальність забезпечення довговічності пофарбованих поверхонь конструкцій будівель і споруд, якості та безпеки лакофарбових матеріалів як для навколошнього середовища, так і для організму людини. Розглянуто сучасний стан української нормативної документації відносно складів та властивостей лакофарбових матеріалів, безпеки фарб у порівнянні з європейськими законодавчими нормами. Показано сучасну ситуацію та визначено проблеми, які виникають в сфері, насамперед безпеки фарб, зокрема стосовно вмісту летких органічних сполук, та запропоновано шляхи вирішення цих проблем. Вказано конкретні рекомендації стосовно наближення українських стандартів до європейських з якості та безпеки лакофарбових матеріалів. Доведена абсолютна необхідність та беззаперечна користь як для кінцевих споживачів, так і для підприємств-виробників введення в Україні нормативних документів, які б регулювали вміст летких органічних сполук у лакофарбових матеріалах.

лакофарбові матеріали, якість фарб, безпека фарб, вміст летких органічних сполук

Проблеми екології все частіше примушують людину замислюватися про своє майбутнє. Існують найрізноманітніші джерела цих проблем. В першу чергу це автотранспорт і підприємства хімічної промисловості.

Але ні для кого не секрет, що і лакофарбові матеріали (ЛФМ) є потенційною небезпекою як для організму людини, так і для довкілля. Через легені і шкіру небезпечні речовини з цих матеріалів потрапляють в кров, негативно діють на центральну нервову систему, накопичуються в організмі людини, викликаючи алергії, онкологічні і багато інших захворювань. Потім ці з'єднання стають частиною міського смогу, а тоді піднімаються вище, руйнуючи озоновий шар [3]. Тому усі провідні країни світу затверджують на законодавчому рівні програми, спрямовані на підвищення безпеки та якості ЛФМ під час виробництва, застосування і експлуатації. В першу чергу ці законодавчі ініціативи спрямовані на зниження летких органічних сполук (ЛОС) в ЛФМ.

Сьогодні в Європі діють дві директиви по ЛОС [4]:

- Директива 1999/13/ЕС по викидах розчинників в довкілля. Ця директива застосовується в повному обсязі з 2007 р.
- Директива 2004/42/ЕС про лакофарбові продукти. Ця директива вводить нові обмеження на вміст ЛОС в певних продуктах і матеріалах (таких як лакофарбові покриття) з 2010 року. Європейська директива про леткі органічні сполуки в продукті регулює вміст розчинника в певних лаках і фарбах. З початку її дії усі ЛФМ, що не відповідають посиленим вимогам, мають бути відкликані з ринку. Досвід дії цієї директиви в Європі показав, що норми вмісту ЛОС в лакофарбових матеріалах необхідно знижувати [2].

Враховуючи усе це, можна припустити, що в недалекому майбутньому в Європі буде ще більше посилено тиск на виробників і споживачів лаків і фарб на основі органічних розчинників. Ймовірно, використання лаків і фарб на основі органічних розчинників буде дозволено тільки для застосування в особливих випадках з технічних причин, для яких не знайшлося іншої альтернативи [2].

В той час в Україні, яка прагне усіма можливими шляхами потрапити в Євросоюз, ситуація із законодавством про безпеку лакофарбової продукції досі дуже складна. Хоча, безумовно, відбулося

усвідомлення необхідності просування в цьому напрямі. Вимоги до якості також потребують змін та гармонізації з європейськими нормами, бо ті, які використовують в Україні, вже застаріли.

У цій статті здійснено спробу роз'яснити ситуацію із законодавством у сфері якості та безпеки ЛФМ, зокрема обмеження вмісту ЛОС, визначити проблеми, які виникають, запропонувати шляхи їх вирішення, і спрогнозувати ефект від впровадження норм безпеки та якості.

В Україні для наближення екологічних норм до європейських розроблено та ухвалено закон «Про стратегію екологічної політики України до 2020 року», який свідчить, що треба обмежити вміст летких органічних речовин у фарбах та лаках, а також вміст в них важких металів, передусім свинцю [5].

Необхідність розробки та прийняття Стратегії також зумовлена складною екологічною ситуацією та відсутністю комплексного стратегічного документа, який би містив формулювання цілей і пріоритетних завдань з охорони навколошнього природного середовища відповідно до вимог сучасного періоду розвитку країни, міжнародних зобов'язань України та європейських принципів екологічної політики [1].

Більше того, в проекті Угоди про асоціацію між Україною та ЄС вказані законодавчі акти ЄС, які мають бути адаптовані до нашого законодавства. У цьому переліку є й Директива 2004/42/ЕС. Рекомендовані заходи щодо адаптації директиви торкаються перш за все підготовки нормативно-правового акта, який би містив: нормативи вмісту хімічних речовин у фарбах, лаках як цього вимагає Директиви 2004/42/ЕС; вимоги щодо маркування фарб; вимоги щодо надання інформації про фарби. По-друге, визначається необхідність запровадження системи моніторингу, присвяченого дотриманню вмісту летких органічних речовин у фарбах [9].

Окрім цього, зазначено також термін, визначений українським законодавством для адаптації вищезгаданої директиви. Він складає 5 років з дати набрання чинності Угоди про асоціацію між Україною та ЄС [9].

Тобто, на законодавчому рівні прийняття директиви затягується як мінімум на 5 років. Але за цей час в Євросоюзі можуть ввести нові обмеження на вміст ЛОС, і тоді наш виробник знову виявиться не конкурентоздатний, а товари, які він випускає, не будуть допущені до ввезення в ЄС. До того ж вже є конкретні пропозиції по включенням додаткових груп ЛФ продуктів, які не були внесені в директиву [6,7]:

- 1) нові обмеження для викиду ЛОС у рамках існуючих груп для авторемонтних робіт;
- 2) нові граничні показники для ЛОС для використання усередині приміщення декоративних фарб;
- 3) розширення сфери на покриття для усіх дерев'яних поверхонь;
- 4) розширення сфери на захисні покриття;
- 5) розширення сфери на покриття для мотоциклів;
- 6) розширення сфери на покриття на флоті;
- 7) розширення сфери на дорожню розмітку.

Якщо поглянути на вітчизняну галузь ЛФМ зсередини, то можна побачити певне прагнення українських виробників до екологічності. В першу чергу це підтверджується тим, що створена в 2009 році Асоціація українських виробників лакофарбової продукції (АУВЛП) поставила перед собою завдання гармонізувати європейські стандарти по ЛФМ і, зокрема, намагається сприяти усвідомленню необхідності прийняття Директиви по ЛОС в Україні.

В той же час деякі члени Асоціації побоюються її прийняття і намагаються всіляко запобігти або максимально відсточити екологічне нормування по ЛОС та гармонізацію українських стандартів з європейськими. Так, в Україні 2009 році намагалися запровадити ДСТУ БВ.2.7-180:2009 «Будівельні матеріали. Суміші для опоряджувальних робіт у будівництві. Загальні технічні умови», дія якого торкалася і лакофарбових товарів. Звісно, цей стандарт мав багато недоліків, але він дозволив би запровадити норми по ЛОС через чотири місяці після прийняття [8]. Проте спроба прийняття вищезгаданого ДСТУ була завчасно невдалою.

Така ситуація пояснюється наступним рядом причин:

- більшість представників АУВЛП – це вітчизняні виробники, якість матеріалів яких багато в чому поступається європейським;
- перевага на ринку ЛФМ України органорозчинних матеріалів, що містять розчинники, які роблять, в основному, вітчизняні виробники;
- небажання вітчизняних виробників вкладати величезні кошти в зміну застарілого устаткування, яке залишилося з минулого століття;
- небажання виробників фінансувати науково-дослідну діяльність по розробці екологічних ЛФМ;
- на сьогодні українські виробники ЛФМ можуть конкурувати із зарубіжними фірмами лише ціною, але не якістю.

Тобто наші підприємства хочуть залишити все як є і нічого не мінятися. Представники українських ЛФ підприємств заявляють, що до прийняття директиви не готовий український споживач. Пояснюються це тим, що у разі затвердження директиви по ЛОС виробникам доведеться підвищити ціни на ЛФМ. І, як наслідок, український споживач не зможе платити такі кошти і не стане купувати дорогу продукцію. Відділи маркетингу українських ЛФ підприємств намагаються нав'язати таку ідею, що українці не хочуть жити в екологічно чистих умовах і не піклуються про своє майбутнє і свою безпеку [8].

Навпаки, в сучасних умовах український споживач завдяки відкритості інформації, інтернету, телебаченню накопичує і вже має певні знання про безпеку продукції, включаючи ЛФМ. А нове покоління, яке було народжено в незалежній Україні, має достатню екологічну освіту для розуміння необхідності екологічної безпеки. До того ж, екологічні громадські організації постійно працюють над підвищенням обізнаності українців про екологічні стандарти продукції і про ризики для здоров'я населення, особливо дітей, зокрема від застосування низькоякісних лакофарбових матеріалів [3].

Тому не готовими до нових норм можуть бути лише українські виробники з причин, які були вказані вище. Український виробник, за рідкісним винятком, ще навіть не починає планувати свій перевід до європейських норм не тільки відносно безпеки, але і якості лакофарбових матеріалів.

Ще однією з найсерйозніших проблем є відсутність належного державного контролю за якістю продукції. Велика частина продукції українських ЛФ виробників – низькоякісні і небезпечні матеріали на основі розчинників. За продаж таких матеріалів в Європі можна досить швидко опинитися у в'язниці. У 2009 році ситуація з використанням шкідливих компонентів особливо погіршилася. Виробники безкарно використовували замість органічних розчинників відходи нафтохімії. Покупець навіть уявити собі не може наслідки використання такого продукту.

Перераховані проблеми безпеки та якості лакофарбової продукції України можна вирішити і чим швидше, тим краще як для галузі, так і для економіки України в цілому. Але при рішенні таких проблем потрібний комплексний підхід, враховуючи усі сторони і усіх суб'єктів, які пов'язані з промисловістю і споживанням ЛФМ.

Зрозуміло, що європейський досвід прийняття і дії директив по ЛОС має бути прикладом, але тільки таким, у рамках якого необхідно рухатися, враховуючи національні особливості.

Серед шляхів вирішення визначених проблем, в першу чергу, тільки завчасні інвестиції дозволять зберегти виробництво і перенести конкуренцію на новому етапі розвитку ринку.

А єдиною можливістю хоч би позначити участь нашої промисловості в реалізації екологічного напряму у виробництві ЛФМ повинна стати рішуча відмова від виробництва матеріалів супереконом-класу, саме існування яких є чинником обдуманого обману покупця [7].

Підвищення якості і довговічності органорозчинних і водно-дисперсійних ЛФМ реально досяжні і підкріплюються технічними (наявність рецептур і технологій) і економічними (суттєве підвищення вартості основної сировини – наприклад, рослинних олій) можливостями. Зростання цін на сировину, безумовно, приведе до невигідної для покупця зміни співвідношення ціна-якість, але дасть реальний стимул виробнику до розширення випуску високоякісних швидковисихаючих ЛФМ. Такі матеріали мають незрівнянно більш високий комплекс споживчих і експлуатаційних властивостей – термін служби 5–8 років, дозволяє значно збільшити час між перефарбуваннями і тим самим понизити викиди в атмосферу [7].

Звичайно, реалізація передових технологій у виробництві емалей і лаків – шлях, складніший і кваліфікований в порівнянні з наповненням крейдою, нафтополімерними смолами і іншими сурогатами, але він представляється єдиним можливим для підвищення рівня лакофарбового виробництва і реального вкладу в якість та екологічну безпеку ЛФМ [7].

Тому враховуючи те, що надалі в Україні попит буде рости саме на якісні і екологічно безпечні ЛФМ, адаптація українського законодавства по якості ЛФМ і обмеженню вмісту летких органічних сполук в фарбах повинна керуватися наступними принципами:

- підвищена увага до безпеки ЛФМ;
- активне продовження гармонізації стандартів безпеки та якості ЄС, незважаючи на невизначену дату підписання Угоди про асоціацію між Україною і Євросоюзом;
- розділення показників якості ЛФМ на дві групи: для технологів і виробництв ЛФМ (технічні параметри); для споживача (безпека і якість готового покриття);
- звернення по допомозу до іноземних організацій, що займаються питаннями безпеки та якості ЛФМ;
- співпраця зі споживачем, інформатизація споживача про властивості ЛФМ продукції;

– контроль за виконанням зобов'язань по безпеці та якості не лише з боку держави, але і від громадських організацій, асоціації виробників ЛФ продукції.

Результатом введення норм на викиди ЛОС від ЛФМ, з урахуванням наслідування підприємствами вищезгаданих принципів, стане істотна зміна екологічної ситуації. А для самих підприємств першочерговою вигодою стане можливість виходу на європейський ринок ЛФМ.

Свого часу в Євросоюзі виникло дуже багато проблем і питань, пов'язаних з прийняттям Директиви по ЛОС, ще більше проблем виникне і в Україні, але загальносвітові тенденції і результат доводять те, що для нашої країни це питання є актуальним і одним з першочергових на шляху до розвитку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоконь, В. Стратегії екологічної політики України до 2020 р.: продовження гасел чи реальні дії держави, бізнесу і суспільства [Текст] / В. Білоконь // Примус: інтерфарба 2011 : Офіційний каталог X Міжнародної спеціалізованої виставки виробників лакофарбових матеріалів, обладнання, сировини, тари та технологій їх виробництв / PRIMUS Exhibitions group. – [Київ] : [б. и.], 2011. – С. 54–56.
2. Бричко, О. Майбутнє ЛФМ у меблярстві та деревообробці [Текст] / О. Бричко // Меблеві технології. – 2010. – № 9. – С. 12–15.
3. Голубовская-Онисимова, А. Сотрудничество бизнеса и общества в Украине в процессе адаптации директив ЕС касающихся влияния ЛКМ на здоровье людей и окружающей среды [Текст] / А. Голубовская-Онисимова // Примус: інтерфарба 2011 : Офіційний каталог X Міжнародної спеціалізованої виставки виробників лакофарбових матеріалів, обладнання, сировини, тари та технологій їх виробництв / PRIMUS Exhibitions group. – [Київ] : [б. и.], 2011. – С. 57–59.
4. Дитмар, Айхштедт. Органические растворители не имеют будущего в странах Евросоюза [Текст] / Дитмар Айхштедт // Український лакокрасочный журнал. – 2009. – № 3–4. – С. 27–29.
5. Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики на період до 2020 року [Текст] : Закон України № 2818-VI від 21 грудня 2010 року // Відомості Верховної Ради України (ВВР). – 2011. – № 26. – С. 1284–1311.
6. Implementation and Review of Directive 2004/42/EC [Текст] / Ocpol GmbH Institute for Environmental Strategies. – Hamburg : [s. n.], 2009. – 544 р.
7. Кудрявцев, Б. Б. Существующие тенденции развития производства ЛКМ в странах СНГ (в Украине) и их соответствия глобальной философии устойчивого развития бизнеса [Текст] / Б. Кудрявцев // Примус: інтерфарба 2011 : Офіційний каталог X Міжнародної спеціалізованої виставки виробників лакофарбових матеріалів, обладнання, сировини, тари та технологій їх виробництв / PRIMUS Exhibitions group. – [Київ] : [б. и.], 2011. – С. 60–62.
8. Ничипорук, А. Третье собрание членов Ассоциации украинских производителей лакокрасочной продукции [Текст] / А. Ничипорук // Покраска профессиональная. – 2011. – № 1. – С. 5–10.
9. Прогресивний план адаптації законодавства України до законодавства ЄС [Електронний ресурс] : Схвалено протокольним рішенням Координаційної ради з адаптації законодавства України до законодавства ЄС 10 червня 2011 р. // Урядовий портал : Єдиний веб-портал органів виконавчої влади України. – 78 с. – Режим доступу : [http://www.kmu.gov.ua/document/244850037/ Прогресив%20план%202011.doc](http://www.kmu.gov.ua/document/244850037/).

Отримано 03.12.2012

Р. С. ЕРМОЛЮК

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НОРМАТИВНОЙ
ДОКУМЕНТАЦИИ, КОТОРАЯ РЕГЛАМЕНТИРУЕТ КАЧЕСТВО И
БЕЗОПАСНОСТЬ КРАСОК В УКРАИНЕ, В КОНТЕКСТЕ
ОБЩЕЕВРОПЕЙСКИХ НОРМ

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила
Туган-Барановского

Показана актуальность обеспечения долговечности окрашенных поверхностей конструкций зданий и сооружений, качества и безопасности лакокрасочных материалов как для окружающей среды, так и для организма человека. Рассмотрено современное состояние украинской нормативной документации относительно составов и свойств лакокрасочных материалов, безопасности красок по сравнению с европейскими законодательными нормами. Показано современную ситуацию и определены проблемы, которые возникают в сфере, прежде всего безопасности красок, в частности относительно содержания летучих органических соединений, и предложены пути решения этих проблем. Указаны конкретные рекомендации относительно приближения украинских стандартов к европейским по качеству и безопасности лакокрасочных материалов. Доказана абсолютная необходимость и бесспорная польза как для конечных потребителей, так и для предприятий-производителей введения в Украине

нормативных документов, регулирующих содержание летучих органических соединений в лакокрасочных материалах.
лакокрасочные материалы, качество красок, безопасность красок, содержание летучих органических соединений

ROMAN IERMOLIUK

ANALYSIS OF THE STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPING THE
DOCUMENTS, WHICH REGULATE QUALITY AND SAFETY OF PAINTS IN
UKRAINE IN THE CONTEXT OF EUROPEAN STANDARDS

Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade

The actuality of providing of durability of painted surfaces, quality and safety of paints, both for the environment and to human health, has been shown. The current state of the Ukrainian regulatory documents concerning the composition and properties of the coatings, safety of paints, compared with European legislative norms, has been considered. The current situation has been shown and problems in the field of safety paints, in particular the content of volatile organic compounds, have been determined, and solutions to these problems have been proposed. Specific recommendations for the harmonization of Ukrainian and European standards of quality and safety of paints have been provided. Absolute necessity and undeniable benefits of introducing normative documents in Ukraine that regulate the content of volatile organic compounds in paints for both end-users and for the manufacturers have been proved.

paints and varnishes, paint quality, paint safety, volatile organic compounds

Єрмоляк 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 розмічення проїзної частини доріг. Розробка лакофарбових матеріалів підвищеної довговічності для розмічення проїзної частини доріг.

Ермоляк 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.

Roman Iermoliuk – post-graduate student, Commodity Research and Expertise of Non Foodstuff Department, Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: water-dispersion paints. Materials for road markings. Development of coatings for enhanced durability road markings.

УДК 691.16: 539.611

Я. И. ПЫРИГ, А. В. ГАЛКИН, В. А. ЗОЛОТАРЕВ

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОГЕЗИИ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ НА КОГЕЗИОМЕТРЕ КХД-1

Доказана целесообразность на основе анализа работы когезиометров СоюздорНИИ (Россия), фирмы Du-Pont (США), метода Vialit (EN 3588:2008 и EN 12591-2009) определение когезии на когезиометре ХАДИ, в котором вместо жестких металлических пластин использованы высокопрочные полиэтилентерефталатные пленки по схеме плоскость-плоскость при фиксировании температуры и скорости деформирования 1 c^{-1} по максимальному усилию разрыва слоя битума толщиной 200 мкм. Исследованы и определены: временные параметры хранения образцов между полимерными пластишками ($\tau > 16$ часов = 24 часа); диаметр образцов битума от 12 до 14 мм, что отвечает площадям образцов органических вяжущих от 70 до 100 mm^2 . Данные параметры обеспечивают стабильное значение когезии органических вяжущих. Построены когезионно-пенетрационные и когезионно-температурные зависимости для битумов золь и золь-гель, полученных атмосферно-вакуумной перегонкой и термоокислением. Для Государственного агентства автомобильных дорог Украины разработана и утверждена «Методика определения когезии битумных вяжущих на когезиометре ХАДУ-Доркачество (КХД-1)».

когезия, когезиометр, битум, битум, модифицированный полимером, температура, скорость деформирования, органические вяжущие, перегонка, термоокисление

ВВЕДЕНИЕ

Существующая в настоящее время система прогнозирования эксплуатационных характеристик асфальтобетона в покрытии основана на учете его прочностных показателей. Поскольку качество асфальтобетонов преимущественным образом определяется свойствами битумных вяжущих, нормативные документы на них должны включать прочностной показатель. В качестве такого показателя целесообразно использовать когезию, характеризующую сопротивление слоев физического тела перемещению друг относительно друга на молекулярном уровне.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ БИТУМОВ

Существуют две схемы определения когезии битумных вяжущих – на сдвиг и на разрыв. Более приемлемой представляется схема определения когезии на одно- или двухплоскостной сдвиг, поскольку она позволяет определить прочностное значение когезии, а не энергетическое как в случае схемы определения когезии на разрыв (рис. 1).

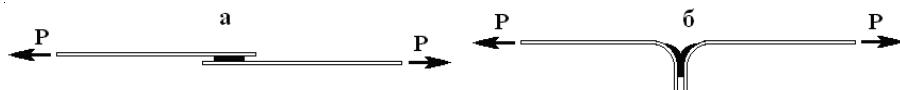


Рисунок 1 – Схемы испытаний по определению когезии: а – на одноплоскостной сдвиг; б – на разрыв (двухплоскостной сдвиг).

В СССР впервые для изучения когезии битумов был использован когезиометр в Союздорнии [1, 2], когезионная прочность на котором определялась усилием, необходимым для разрыва тонкого слоя битума, находящегося в зазоре между двумя плоскопараллельными металлическими или каменными пластинаами. Основным недостатком этого прибора была сложность в обеспечении параллельности подложек-пластин, что могло приводить к снижению точности получаемых результатов и их значительному разбросу. Кроме того, к недостаткам этого прибора может быть отнесено испытание с постоянной скоростью загружения.

Эти недостатки были устранены в сконструированном в 1985 г. в ХАДИ когезиометре, в котором вместо жестких металлических пластин использовались высокопрочные полиэтилентерафталатные пленки [3]. Когезия на приборе ХАДИ определялась по схеме плоскость – плоскость при фиксированной скорости деформирования равной 1 c^{-1} по максимальному усилию разрыва слоя битума толщиной 200 мкм. Этот прибор до настоящего времени используется на кафедре ТДСМ для определения когезионной прочности битумных вяжущих.

В 2007 г. фирмой Du-Pont (США) был предложен когезиометр типа плоскость-плоскость [4], в котором, в качестве подложек, использовались стеклянные пластины, скорость растяжения которых составляла 0,51 см/мин. В странах ЕС показатель когезии битумных вяжущих, определяют методом маятника (методом Vialit) в соответствии с EN 3588:2008 [5] и EN 12591-2009 [6]. Определение когезии битума по методу Vialit осуществляется по схеме плоскость – плоскость [5]. При этом слой органического вяжущего толщиной 1 мм размещается между двумя металлическими пластинаами. Смысл испытания стоит в том, что маятник, падая с фиксированной высоты, ударяет по верхней пластине, отрывая ее от нижней. Показателем когезии служит угол отклонения маятника от вертикали. Величина когезии определяется как энергия отрыва в Дж/см². Получаемые значения когезии, в силу того, что определены при высокой скорости приложения нагрузки, физически менее оправданы, чем значения когезии, определенные на когезиометре при фиксированной скорости сдвига.

Кроме того, европейские нормы на битумы, модифицированные полимерами, рекомендуют еще два метода определения когезии путем растяжения образца вяжущего в модифицированном дуктилометре. Такое разнообразие критериев и методов определения когезии с одной стороны свидетельствует о важности этого показателя битумов, а с другой о неопределенности критериев, используемых в странах ЕС.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Показатель когезии по инициативе кафедры ТДБМ ХНАДУ был заложен в требования первого отечественного стандарта – ДСТУ Б.В.2.7-135:2007 «Битумы, модифицированные полимерами». Поскольку на момент создания ДСТУ не существовало стандартного прибора для определения когезии, который бы мог использоваться в производственных условиях, в ДСТУ не были включены количественные показатели когезии. Эта работа должна была быть закончена после «накопления данных», т. е. после разработки стандартного прибора и методики определения когезии битумных вяжущих.

Кафедрой ТДСМ ХНАДУ совместно с Государственным научно-техническим центром инспекции качества и сертификации дорожной продукции «Доркачество» в 2010-2011 г.г. был разработан, а ГНТУ «Доркачество» изготовлен когезиометр КХД-1. Государственное агентство автомобильных дорог Украины поручило апробацию прибора Испытательной лаборатории кафедры ТДСМ ХНАДУ. Цель апробации состояла в установлении режимов испытания, проверке чувствительности определяемого на когезиометре показателя когезии к структурному типу и консистенции битумных вяжущих и разработке методики определения когезии битумных вяжущих на когезиометре КХД-1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОГЕЗИИ БИТУМОВ И БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ, НА КОГЕЗИОМЕТРЕ КХД-1

Когезиометр КХД-1, внешний вид которого представлен на рис. 2, состоит из устройства управления, терmostатирующей камеры, в которой располагается образец для испытания, отсек с встроенной тензометрической системой, IP-камеры и системы терморегуляции. Устройство управления состоит из блока управления и программного обеспечения, установленного на компьютере.

В ходе выполнения работы были выполнены исследования по проверке влияния условий подготовки образцов битумных вяжущих к испытаниям и их размеров на получаемые значения когезии. Подготовленный к испытаниям образец битума представлял собой цилиндр принятого диаметра и толщины, расположенный между двумя полиэтилентерафталатными лентами. Образцы одной



Рисунок 2 – Когезиометр КХД-1.

партии битума марки БНД 60/90 ($\Pi_{25} = 75,0 \times 0,1$ мм, $T_p = 49,5$ °С, $T_{xp} = -15,5$ °С) Лисичанского НПЗ испытывалась через разные промежутки времени после приготовления. Полученные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что в течение 16 часов после приготовления образцов протекает процесс структурирования битума, выражющийся в значительном изменении значений когезии. После 16 часов выдерживания образцов битума значения когезии стабилизировались и выходили на плато.

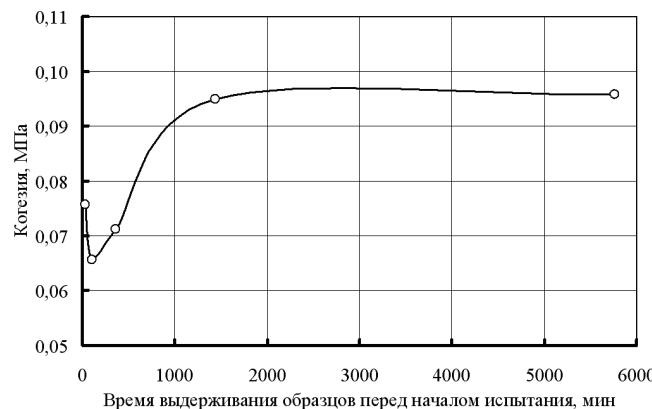


Рисунок 3 – Влияние времени хранения образцов до начала испытания на когезию битума.

Можно предположить, что время стабилизации значений когезии зависит от марки вяжущего, его структурного типа, происхождения и др. Для устранения влияния этого фактора на результаты испытаний определение когезии вяжущего выполняли после выдерживания образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов, что заведомо больше, чем период структурирования.

Вторым фактором влияния на значение когезии битума является площадь образцов, что может быть связано с недостаточной жесткостью подложек. При изменении площади образца с 38 до 207 мм², т. е. почти в 5,5 раза, значение когезии битума изменилось в 1,33 раза в сторону уменьшения. Для минимизации этой погрешности диаметр образцов был ограничен диапазоном от 12 до 14 мм. Это отвечает диапазону площадей образцов от 70 до 110 мм², в котором когезия битума отличается не более чем на 5–8 %.

Когезия битумов существенно зависит от групового химического состава битума [1, 7], причем степень чувствительности ее к изменениям состава битумов существенно выше, чем чувствительность стандартного показателя – глубины проникания иглы, определяемой при 25 °С. Подтверждением этого являются результаты определения значений когезии, полученные для битумов разных марок и структурных типов. Они были получены в результате исследования окисленных битумов Лисичанского НПЗ марок БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130 и БНД 130/200 и дистилляционных битумов

Nynas фирмы Akzo Nobel (Швеция) марок 40/70, 70/100, 100/150 и 160/220. Свойства битумов и полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 4. Когезию вяжущих определяли при температуре 25 °C, что позволило непосредственно сопоставлять полученные данные по когезии и пенетрации.

Таблица 1 – Свойства окисленных и дистилляционных битумов

Показатели	Дистилляционные битумы				Окисленные битумы			
	НБ1	НБ2	НБ3	НБ4	ЛБ1	ЛБ2	ЛБ3	ЛБ4
Пенетрация при 25 °C, 0,1 мм	52	79	118	182	50	75	105	172
Пенетрация при 0 °C, 0,1 мм	12	22	39	51	18	24	33	51
Температура размягчения, °C	48,3	44,7	40,8	37,3	53,8	49,5	47,0	42,6
Температура хрупкости, °C	-9	-10	-13	-15	-14	-15,5	-18	-20
Температура вспышки, °C	296	285	276	271	286	283	281	262
Дуктильность при 25 °C, см	>100	>100	>100	>100	74	>100	>100	>100
Индекс пенетрации	-1,54	-1,55	-1,74	-1,70	-0,29	-0,32	-0,01	0,36
Когезия при 25 °C, МПа	0,209	0,083	0,049	0,040	0,248	0,146	0,116	0,075

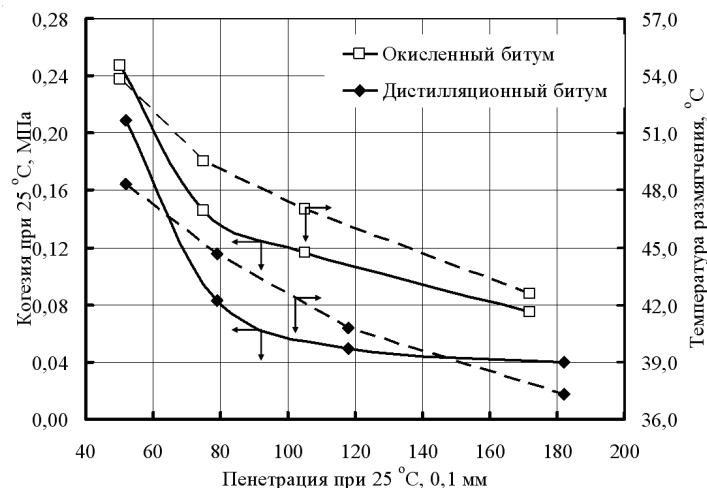


Рисунок 4 – Пенетрационные зависимости битумов.

Полученные данные свидетельствуют о подобии когезионно-пенетрационных зависимостей зависимостям температуры размягчения от пенетрации, однако эти зависимости имеют разный уровень чувствительности. Показатель когезии более чувствителен к структурным особенностям битумов (в 3–4 раза), нежели температура размягчения. При переходе от ЛБ1 к ЛБ4 для окисленных битумов и от НБ1 к НБ4 для дистилляционных битумов наблюдается практически одинаковое изменение значений пенетрации (в 3,44 раза окисленных и в 3,50 раза дистилляционных битумов), значения температуры размягчения также изменяются почти одинаково (в 1,26 раза окисленных и в 1,29 раза дистилляционных битумов), а значения когезии более интенсивно реагируют на структурные особенности битумов (в 3,29 раза окисленных и в 5,19 раза дистилляционных битумов).

Значительное уменьшение когезии наблюдается в диапазоне пенетрации от 40,0×0,1 до 90,0×0,1мм (рис. 4). Причинами этого могут быть два явления. Первое – завышение значений пенетрации вследствие влияния конической части пенетрационной иглы, длина которой составляет 5,4 мм. Второе – различие структуры битумов, характеризуемое уменьшением коэффициента стандартных свойств с переходом от структурного типа «гель» к типу «золь-гель», а для некоторых вяжущих даже «золь». Это несовпадение между когезией и пенетрацией, являющейся также характеристикой сопротивления сдвигу, может быть связано с несовпадением скоростей деформирования при этих испытаниях из-за различной степени аномалии вязкости битумов разных структурных типов [8]. Дальнейший рост пенетрации вяжущих в меньшей степени сказывается на показателях их когезии, что можно объяснить формированием в битумах обоих технологических типов термодинамически более устойчивой структуры «золь».

Когезионная прочность вяжущих существенно зависит от температуры (рис. 5). При этом степень изменения показателя когезии зависит от марки битумов. При увеличении температуры от 10 до 35 °C значения когезии уменьшаются для битумов ЛБ1 ($\Pi_{25} = 50,0 \times 0,1$ мм) и НБ1 ($\Pi_{25} = 52,0 \times 0,1$ мм) в соответственно 14,1 и 32,2 раза, а для битумов ЛБ4 ($\Pi_{25} = 172,0 \times 0,1$ мм) и НБ4 ($\Pi_{25} = 182,0 \times 0,1$ мм) – в 144 и 53,5 раз. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности определения когезии вяжущих на когезиометре в температурном диапазоне от +5 до +35 °C. Более низкая температура ограничивается из-за малой мощности силового узла прибора, а более высокая температура – чувствительностью тензометрической системы когезиометра КХД-1.

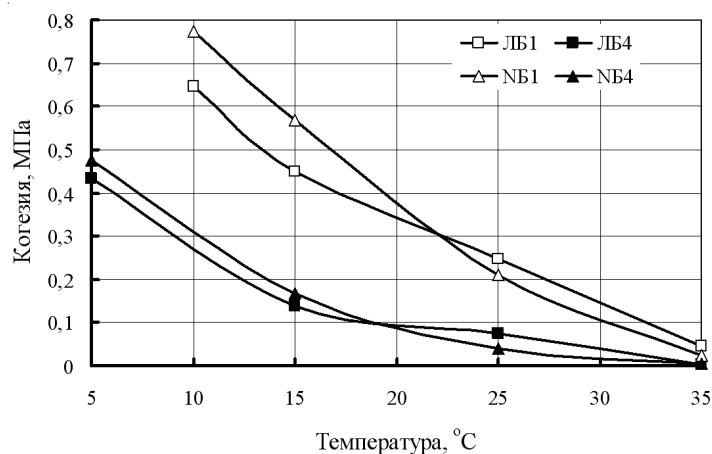


Рисунок 5 – Температурные зависимости когезии битумов разных марок, полученных по разной технологии.

Когезионная прочность является показателем качества, чувствительным к модификации битумов полимером (БМП). Свойства БМП, полученных модификацией битумов ЛБ3 и НБ3 3, 6 и 9 % линейного полимера SBS 1101, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства битумов, модифицированных полимером

Показатели	БМП на основе битумов					
	НБ3				ЛБ3	
	НБ3	НБП3	НБП6	НБП9	ЛБ3	ЛБП3
Содержание полимера, %	0	3	6	9	0	3
Пенетрация при 25 °C, 0,1 мм	118	77	54	45	105	57
Температура размягчения, °C	40,8	49,8	76,7	90,2	47,0	54,1
Температура хрупкости, °C	-13	-16	-14	-35	-18	-16,5
Когезия при 25 °C, МПа	0,049	0,093	0,147	0,243	0,116	0,223

Модификация вяжущих полимером приводит к уменьшению показателя пенетрации, увеличению температуры размягчения, снижению температуры хрупкости, а также повышению когезии вяжущего. Однако степень изменения этих показателей при увеличении количества полимера в вяжущем разная. Так, например, при введении 9 % в битум НБ3 значение пенетрации и температуры размягчения изменились практически одинаково в 2,62 и 2,21 раза соответственно, а когезия выросла почти в 5 раз, что доказывает большую чувствительность показателя когезии к изменению свойств вяжущего.

ВЫВОДЫ

1. Созданный в Украине первый когезиометр КХД-1 позволяет определять когезию битумов и битумополимерных вяжущих с относительно небольшими затратами времени и материальных ресурсов.

2. Получаемые на когезиометре значения когезии позволяют более объективно оценивать качество вяжущих и определять влияние на них разных факторов, что в свою очередь открывает возможность количественного предсказания сдвигостойчивости асфальто- и асфальтополимербетонов.

3. В результате полученных данных была разработана и утверждена в Государственном агентстве автомобильных дорог Украины М 02071168/21476215-703:2012 «Методика определения когезии битумных вяжущих на когезиометре ХНАДУ-Доркачество (КХД-1)».

4. Комплекс выполненных исследований свидетельствует о том, что когезиометр КХД-1 может быть рекомендован для практического использования в исследовательских и производственных лабораториях после осуществления его серийного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
2. Колбановская, А. С. Влияние природы битума и поверхности каменного материала на свойства битума в тонких слоях [Текст] / А. С. Колбановская, Л. И. Ефимова // Автомобильные дороги. – 1962. – № 7. – С. 15–17.
3. Маляр, В. В. Способ оценки когезии битума [Текст] / В. В. Маляр // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – 1988. – Вип. 43. – С. 49–52.
4. Babcock, Gregg B. Study of Asphalt Binders using Lap Shear Bonds [Текст] / Gregg B. Babcock, Robert J. Statz, Diug S. Larson // Proceedings of the 43rd Annual Conference of Canadian Technical Asphalt Association / Canadian Technical Asphalt Association. – Vancouver, Canada 1998. – Volume XLIII. – P. 1–15.
5. EN 13588:2008. Bitumen and bituminous binders – Determination of cohesion of bituminous binders with pendulum test [Текст]. – Replace EN 13588:2004 ; In force from 2008-06-12. – Brussel : BSI, 2008. – 22 p.
6. Les Enrobés Bitumeux. Tom 1 [Текст] / Union des syndicats de l'industrie routière française. – Paris : USIRF, 2001. – 229 р.
7. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы [Текст] / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 432 с.
8. Виноградов, Г. В. Об особенностях вязкоупругого поведения битумов разных структурно-реологических типов в режимах непрерывного деформирования [Текст] / Г. В. Виноградов, В. А. Золотарев, А. Н. Бодан [и др.] // Коллоидный журнал. – 1978. – № 4. – С. 629–635.

Получено 04.12.2012

Я. І. ПІРІГ, А. В. ГАЛКІН, В. О. ЗОЛОТАРЬОВ
ВИЗНАЧЕННЯ КОГЕЗІЇ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ НА КОГЕЗІОМЕТРІ КХД-1
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Доказана доцільність на основі аналізу когезіометрів СоюздорНДІ (Росія), фірми Du-Pont (США), методу Vialit (EN 3588:2008 і EN 12591-2009) визначення когезії на когезіометрі ХАДІ, в якому замість жорстких металевих пластин використані високоміцні поліестілен-терефталатні плівки за схемою площинна-площина при фіксованій температурі і швидкості деформування 1 c^{-1} за максимальним зусиллям розриву шару бітуму товщиною 200 мкм. Досліджені і визначені: часові параметри зберігання зразків між полімерними пластиналами ($\tau > 16$ годин = 24 години); діаметр зразків бітуму від 12 до 14 мм, що відповідає площинам зразків органічних в'яжучих від 70 до 110 мм². Ці параметри забезпечують стабільні значення когезії органічних в'яжучих. Побудовані когезійно-пенетраційні і когезійно-температурні залежності для бітумів золь і золь-гель, що вироблені атмосферно-вакуумною перегонкою і термоокисленням. Для Державної агенції автомобільних доріг України розроблено та затверджено «Методику визначення когезії бітумних в'яжучих на когезіометрі ХНАДУ-Дор'якість (КХД-1)».

когезія, когезіометр, бітум, бітум, модифікований полімером, температура, швидкість деформування, органічні в'яжучі, перегонка, термоокислення

YAN PYRIG, ANDREY GALKIN, VIKTOR ZOLOTARYOV
DETERMINATION OF COHESION OF BITUMINOUS BINDERS ON COHESIVE METER CHD-1
Kharkov National Automobile Road University

Expedience is well-proven on the basis of analysis of work of cohesive metres of Soyuzdornii (Russia), firm Du-pont (THE USA), method of Vialit (EN 3588:2008 and EN 12591-2009) determination of cohesion on cohesive meters KHADI, in which in place of hard metal-plate extra-strong polyethyleneterephthalate tapes are used on a chart plane-plane at fixing of temperature and speed of deformation of 1 c^{-1} on maximal effort

of break of layer of bitumen the thickness of 200 mkm. Investigational and certain: temporal parameters of storage of standards between polymeric plates ($\tau > 16$ hours = 24 hour); diameter of standards of bitumen from 12 mm to 14 mm, that answers the areas of standards organic astringent from 70 to 100 mm^2 . These parameters provide the stable value of cohesion of organic astringent. Built cohesive – penetration and cohesive are temperature dependences for bitumens zol' and zol'-gel, got an atmospheric-vacuum distillation and thermal-oxidative. For the State agency of highways of Ukraine developed and ratified «Method of determination of cohesion bituminous astringent on cohesive meters KHNADu-dorkachestvo (KKHD-1)» has been developed and proved.

cohesion, cohesive meter, bitumen, bitumen and polymer modified, temperature, speed is deformations, organic astringent, distillation, thermal-oxidative

Пиріг Ян Іванович – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: технічні та технологічні властивості в'яжучих.

Галкін Андрій Володимирович – молодший науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: фізико-механічні і технологічні характеристики в'яжучих, модифікованих полімерами.

Золотарьов Віктор Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідуючий 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

Пыриг Ян Иванович – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: технические и технологические свойства вяжущих.

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

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

Yan Pyrig – PhD (Eng.), scientific employee, Road-building Materials Technology Department, Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: the technical and technological properties of the binder.

Andrey Galkin – junior research fellow, Road-building Materials Technology Department, Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: physicomechanical and technical characteristics of polymer modified binders.

Viktor Zolotaryov – DrSc(Eng), Professor, Chief of Road-building Materials Technology Department, Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: consist, structure, properties, technology, rheology and durability bitumen knitting and concrete on their basis.

УДК 625.855.3

А. Г. ДОЛЯ, Д. В. ГУЛЯК, В. В. КОНОВАЛОВ, А. В. ГУБАР
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

ХОЛОДНІ АСФАЛЬТОБЕТОНИ НА ОСНОВІ РОЗРІДЖУВАНИХ БІТУМІВ

Досліджені холодні асфальтобетони, що відрізняються видом розріджувача в'язких нафтovих дорожніх бітумів, консистенцією бітуму, гранулометричним складом асфальтобетону, видом мінерального порошку. Визначено динаміку формування структури холодних асфальтобетонів, що приготовлені на рідких бітумах, які вміщують як розріджувач бензин, антраценове масло і кубові залишки ректифікації сирого бензолу. Встановлено, що більш доцільно як розріджувача в'язких нафтovих дорожніх бітумів використовувати кубові залишки ректифікації бензолу з точки зору економічної ефективності. Експериментально показано, що асфальтобетони, які приготовлено на бітумах, що розріджені бензином ($C_{60}^5 = 130-200$ с) протягом трьох діб формування структури асфальтобетону і протягом 18–20 діб, якщо розріджувач бітуму антраценове масло і кубові залишки ректифікації сирого бензолу, забезпечують нормативні фізико-механічні показники якості згідно з ДСТУ Б.В.2.7-119-2011.

холодні асфальтобетони, розріджувачі: бензин, антраценове масло, кубові залишки ректифікації сирого бензолу, динаміка формування структури холодного асфальтобетону

ВСТУП

Для улаштування покріттів на автомобільних дорогах широко використовується асфальтобетон, оскільки він найбільше відповідає вимогам автомобільного руху. Міцність і довговічність асфальтобетонних покріттів залежить від відповідності типу асфальтобетону, характеру автомобільного руху, виду асфальтобетону, міцності і стійкості основи і підстильних шарів [1–5].

Для улаштування покріттів на автомобільних дорогах вищих технічних категорій зазвичай використовують гарячий асфальтобетон, щебенево-мастикові асфальтобетони [6, 7]. В той же час асфальтобетонні суміші, що приготовлені на в'язких дорожніх бітумах, не завжди ефективні. За деяких умов доцільно використовувати теплі та холодні асфальтобетонні суміші [8, 9]. Використання в холодних асфальтобетонних сумішах наftового дорожнього бітуму з меншою в'язкістю, ніж у гарячих обумовлює властивості холодних асфальтобетонів набувати щільність у покрітті після ущільнення при температурах більш низьких, ніж температура повітря при ущільненні гарячих асфальтобетонних сумішей, а також протистояти тріщиноутворювальній дії напруженів у разі розтягнення при низьких від'ємних температурах.

Для розріджування в'язких дорожніх бітумів використовуються кондіційні розріджувачі, а саме: арктичне дизельне паливо А (ГОСТ 305); зимове дизельне паливо З; бензин для технічних цілей за ГОСТ 18499; паливо для швидкохідних дизелів ДЗ, ДА, ДС (ГОСТ 305). Однак на Донбасі є речовини, які є відходами промисловості і їх доцільно використовувати як розріджувачі в'язких наftovих дорожніх бітумів та отримувати малов'язкі і рідкі бітуми для приготування теплих і холодних асфальтобетонних сумішей. В той же час дослідження холодних асфальтобетонів, що виготовлені на рідких бітумах з використанням антраценового масла або кубових залишків ректифікації сирого бензолу відсутні.

Метою роботи є вивчення властивостей холодних асфальтобетонів, що відрізняються консистенцією бітуму, гранулометричним складом асфальтобетону, видом мінерального порошку.

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Фізико-механічні характеристики розріджувального наftового дорожнього бітуму наведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики окисленіх бітумів

№ з/п	Найменування показника	Термін окислення, годин		
		1,5	5,0	10,0
1	Глибина проникнення голки (пенетрація) при температурі 25 °C, (град)x0,1 мм	272	98	80
2	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °C	39	44	49
3	Розтяжність, см, при 25°C	64	71	81
4	Температура крихкості, °C	-24	-17	-12
5	Зчеплюваність з мармуром	витримує		
6	Утримання водорозчинних сполук, %	0,15	0,15	0,15

Як розріджувач бітуму використані:

- технічний бензин (ГОСТ 18499);
- антраценове масло (температура початку кипіння -210 °C, кінцева температура кипіння 360 °C (ТУ 14-666-71));
- кубові залишки ректифікації сирого бензолу (температура початку кипіння -160 °C, кінцева температура кипіння 300 °C (ТУ 14-6-75-72 Мінчормет)).

Шляхом введення в бітум розріджувачів отримували бітуми з умовою в'язкістю БСГР 130/200 ($C_{60}^5=180-185$ c) і БСГР 70/130 ($C_{60}^5=80-95$ c).

Технічні характеристики рідких бітумів наведено у таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічні характеристики рідких бітумів

Показники властивостей	Розріджувач, % за масою від бітуму			
	Бензин		Антраценове масло	Кубові залишки ректифікації сирого бензолу
	18	12	18	24
1. Умовна в'язкість по візкозиметру із діаметром отвору витоку 5 мм при 60 °C, с	80	180	185	180
2. Масова частка випарованого розріджувача після прогрівання бітуму у термостаті (% від маси бітуму)	16,0	14,6	6,8	14,5
3. Температура розм'якшеності залишку після випарення розріджувача, °C	41,2	40,2	38,2	39,0
4. Випробування на зчеплюваність з піском	Витримали за контрольним зразком № 2			

Як поверхнево-активні речовини використовували бітумну присадку (БП-3), катіонактивне ПАР; кислотне число – 10 мг КОН; температура каплепадіння не більше 75 °C; температура спалаху у відкритому тиглі – 160 °C.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження фізико-механічних показників прийняті щільні дрібнозернисті асфальтобетони I і II марки гранулометричних типів А, Б, В (ДСТУ Б.В.2.7-119-2011) із вмістом мінерального порошку 10 % за масою і розміром мінеральних зерен діаметром до 15 мм. Гранулометричні склади асфальтобетонів наведені у таблиці 3.

Фізико-механічні характеристики асфальтобетонів, що приготовлені на розріджених бітумах, наведено у таблицях 4, 5.

Як видно з даних, що наведені у таблицях 4 і 5 для асфальтобетонів, що приготовлені на бітумі, який розріджено антраценовим маслом і кубовими залишками ректифікації сирого бензолу, динаміка інтенсивного зростання показників міцності спостерігається у перші 12–18 діб, а потім динаміка більш повільна. Більш великою міцністю характеризуються зразки з сумішай, мінеральний кістяк яких має меншу пористість. Це особливо видно при використанні як розріджувача бітуму кубових залишків ректифікації сирого бензолу. Звертає увагу повільне зростання міцності при 50 °C, особливо тоді, коли як розріджувач використовуються кубові залишки ректифікації сирого бензолу.

Таблиця 3 – Склади асфальтобетонних сумішей

№ з/п	Найменування показників	Вміст мінерального матеріалу (%), на ситах розміром отвору сит, мм										Вміст бітума БСГР 130/200, зверх 100 %
		15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,314	0,14	0,071	<0,071	
Тип А (контактна макроструктура)												
1	Часткові залишки	3	27	30	7	5	10	3	4	3	8	5,0
2	Повні залишки	3	30	60	67	72	82	85	89	92	100	
Тип Б (порова макроструктура)												
3	Часткові залишки	3	17	20	10	12	10	10	8	2	8	5,3
4	Повні залишки	3	20	40	50	62	72	82	90	92	100	
Тип В (базальна макроструктура)												
5	Часткові залишки	3	8	9	19	19	14	10	7	4	8	5,8
6	Повні залишки	3	11	20	38	57	71	81	88	92	100	

Таблиця 4 – Показники фізико-механічних властивостей асфальтобетонів на розрідженому антраценовим маслом бітумі (термостатування при 110 °C)

№ з/п	Найменування показників	Термін структуроутворення, діб						
		0	2	9	18	36	62	
1	Міцність при стиску, МПа, при	20°C	0,63 0,54	1,0 0,83	1,26 1,15	1,41 1,24	1,53 1,40	1,97 1,83
			0,22 0,18	0,40 0,28	0,52 0,41	0,58 0,49	0,64 0,52	0,82 0,78
		50°C	0,49 0,38	0,82 0,57	1,04 0,78	1,01 0,88	1,13 1,13	1,43 1,39
			2 380 2 370	2 380 2 370	2 390 2 380	2 380 2 370	2 390 2 380	2 390 2 380
2	Міцність водонасичених зразків, МПа, при 20°C		0,49 0,38	0,82 0,57	1,04 0,78	1,01 0,88	1,13 1,13	1,43 1,39
3	Середня щільність, кг/м³		2 380 2 370	2 380 2 370	2 390 2 380	2 380 2 370	2 390 2 380	2 390 2 380
4	Набухання, % за об'ємом		0,95 1,18	0,72 1,27	0,44 1,04	0,52 1,12	0,387 1,14	0,41 1,38
5	Водонасичення, % за об'ємом		5,07 6,50	5,07 6,50	5,07 6,50	5,07 6,50	5,07 6,50	5,07 6,50
6	Коефіцієнт водостійкості		0,78 0,71	0,82 0,68	0,83 0,69	0,72 0,71	0,74 0,74	0,73 0,71

Примітка: Значення властивостей у чисельнику відноситься до асфальтобетонів типу А, у знаменнику – до асфальтобетонів типу Б

Таблиця 5 – Показники фізико-механічних властивостей асфальтобетонів на бітумах, розріджених кубовими залишками ректифікації сирого бензолу (термостатування при 20 °C)

№ з/п	Найменування показників	Термін структуроутворення, діб						
		0	5	12	18	36	62	
1	Міцність при стиску, МПа, при	20°C	1,1 1,0	1,96 1,4	2,03 1,40	2,2 1,54	2,25 1,7	2,46 1,96
			0,1 0,1	0,2 0,15	0,52 0,41	0,58 0,49	0,64 0,52	0,82 0,78
		50°C	0,98 0,76	1,64 1,03	1,62 1,02	1,74 1,13	1,82 1,30	2,0 1,50
			2 360 2 380	2 340 2 370	2 350 2 360	2 350 2 360	2 360 2 380	2 360 2 380
2	Міцність водонасичених зразків, МПа, при 20°C		0,98 0,76	1,64 1,03	1,62 1,02	1,74 1,13	1,82 1,30	2,0 1,50
3	Середня щільність, кг/м³		2 360 2 380	2 340 2 370	2 350 2 360	2 350 2 360	2 360 2 380	2 360 2 380
4	Набухання, % за об'ємом		4,42 5,30	4,61 6,38	4,70 6,70	4,28 7,22	4,36 6,30	4,68 6,88
5	Водонасичення, % за об'ємом		1,15 0,76	0,94 0,96	0,78 0,93	1,21 1,02	1,04 1,15	0,74 0,92
6	Коефіцієнт водостійкості		0,81 0,76	0,84 0,74	0,80 0,73	0,79 0,74	0,81 0,75	0,81 0,76

Примітка: Значення властивостей у чисельнику відноситься до асфальтобетонів типу А, у знаменнику – до асфальтобетонів типу Б

Наведені дані (табл. 4, 5) свідчать про те, що розріження в'язкого бітуму кубовими залишками ректифікації сирого бензолу і антраценовим маслом приводить до уповільнення зростання міцності. Більш доцільним є використання як розріджувача бензину. В таблиці 6 наведено результати зміни показників якості асфальтобетону типу А і типу Б з різним вмістом мінерального порошку, який активовано ПАР (БП-30), бітум в'язкістю $C_{60}^5=120$ с, отриманий розріджуванням бензину.

ВИСНОВОК

Асфальтобетон на бітумах БСГР ($C_{60}^5=130-200$ с) при трьох добах формування структури (розріджувач – бензин) і при 18–20 добах, розріджувач антраценове масло і кубові залишки ректифікації сирого бензолу забезпечують задовільні фізико-механічні характеристики.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1969. – 399 с.
2. Прочность и долговечность асфальтобетона [Текст] / Под ред. Б. И. Ладыгина и И. К. Яцевича. – Минск : Наука и техника, 1972. – 288 с.
3. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Харьков : Вища школа, 1977. – 115 с.
4. Гончаренко, Ф. П. Експлуатаційне утримання та ремонт автомобільних доріг за складних погодних та екологічних умов [Текст] / Ф. П. Гончаренко, Е. Д. Прусенко, В. Ф. Скорченко. – К. : МОН України, 1999. – 264 с.
5. Ремонт и содержание автомобильных дорог [Текст] : Справочник инженера-дорожника / А. П. Васильев, В. И. Баловнов, М. Б. Корсунский и др.; Под ред. А. П. Васильева. – М. : Транспорт, 1989. – 237 с.
6. Кирюхин, Г. Н. Покрытия из щебеноочно-мастичного асфальтобетона [Текст] / Г. Н. Кирюхин, Е. А. Смирнов. – М. : ООО Чебоксарская типография № 1, 2009. – 200 с.
7. ДСТУ Б.В.2.7-119-2011. Суміші асфальтобетонні і аеродромні. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-119-2003 ; чинні з 2012-10-01. – К. : Мінрегіон України, 2012. – 39 с.
8. Дорожный теплый асфальтобетон [Текст] / И. В. Королев, Е. Н. Агеева, В. А. Головко, Г. Р. Фоменко. – К. : Вища школа, 1984. – 200 с.
9. Попов, Т. Т. Дорожные покрытия из холодного асфальтобетона и черного щебня [Текст] / Т. Т. Попов. – М. : Транспорт, 1965. – 180 с.

Отримано 11.12.2012

А. Г. ДОЛЯ, Д. В. ГУЛЯК, В. В. КОНОВАЛОВ, А. В. ГУБАРЬ
ХОЛОДНЫЕ АСФАЛЬТОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ РАЗЖИЖЕННЫХ БИТУМОВ
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Исследованы холодные асфальтобетоны, отличающиеся видом разжижителя вязких нефтяных дорожных битумов, гранулометрическим составом асфальтобетона, видом минерального порошка. Изучено динамику формирования структуры холодных асфальтобетонов, которые приготовлены на жидких битумах, содержащих в качестве разжижителей бензин, антраценовое масло и кубовые остатки ректификации сырого бензола. Установлено, что более целесообразно в качестве разжижителя вязких дорожных нефтяных битумов использовать кубовые остатки ректификации сырого бензола с точки зрения экономической эффективности. Экспериментально показано, что асфальтобетоны, которые приготовлены на битумах, разжиженных бензолом ($C_{60}^5 = 130-200$ с) при трех сутках формирования структуры асфальтобетона и при 18–20 сутках, когда в качестве разжижителя битума использовано антраценовое масло и кубовые остатки ректификации сырого бензола, обеспечивают нормативные физико-механические показатели качества в соответствие с требованиями ДСТУ Б.В.2.7-119-2011.
холодные асфальтобетоны, разжижители: бензин, антраценовое масло, кубовые остатки ректификации сырого бензола, динамика формирования структуры холодного асфальтобетона

ANATOLIY DOLYA, DENIS GULYAK, VLADIMIR KONOVALOV, ANTON GUBAR
COLD ASFALT BETON ON THE BASIS OF THE DILUTED BITUMENS
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Cold asphalt concretes which are different by the type of liquefier of viscous oil travelling bitumens, granulometric composition of asphalt concrete, type of mineral powder have been proved. The dynamics of forming of structure of cold asphalt concrete, which are prepared on liquid bitumens, which contain as liquefier of petrol, carboleneum and deep blue tailings of rectification of raw benzol have been determined.

Таблиця 6 – Фізико-механічні показники асфальтобетону (розріджувач – бензин, термостатування при $T = 10^{\circ}\text{C}$)

№ з.п.	Найменування показників	Термін структуроутворення, годин										
		1	16	19	24	48	72	96	168	240	360	480
1	Міцність при стиску, МПа, при 20°C	1,51 <u>1,48</u>	1,54 <u>1,47</u>	1,59 <u>1,58</u>	1,63 <u>1,63</u>	1,71 <u>1,76</u>	1,85 <u>1,80</u>	2,02 <u>1,89</u>	2,08 <u>1,92</u>	2,25 <u>2,14</u>	2,39 <u>3,36</u>	2,43 <u>3,39</u>
2	Міцність при стиску, МПа, при 20°C	1,50 <u>1,84</u>	1,51 <u>1,40</u>	1,53 <u>1,42</u>	1,60 <u>1,48</u>	1,68 <u>1,53</u>	1,78 <u>1,61</u>	1,94 <u>1,76</u>	1,99 <u>1,87</u>	2,15 <u>2,03</u>	2,19 <u>2,26</u>	2,37 <u>2,28</u>
2	Міцність при стиску, МПа, при 50°C	0,63 <u>0,61</u>	0,65 <u>0,59</u>	0,69 <u>0,59</u>	0,76 <u>0,62</u>	0,83 <u>0,67</u>	0,88 <u>0,69</u>	0,89 <u>0,69</u>	0,89 <u>0,73</u>	0,90 <u>0,77</u>	0,91 <u>0,82</u>	1,01 <u>0,86</u>
3	Середня пільгисть, кг/ м^3	2,400 <u>2,400</u>	2,410 <u>2,390</u>	2,400 <u>2,380</u>	2,380 <u>2,380</u>	2,380 <u>2,380</u>	2,380 <u>2,380</u>	2,380 <u>2,380</u>	2,400 <u>2,400</u>	2,400 <u>2,400</u>	2,420 <u>2,400</u>	2,420 <u>2,400</u>
4	Набухання, % за об'ємом	0,35 <u>0,41</u>	0,38 <u>0,46</u>	0,41 <u>0,52</u>	0,41 <u>0,50</u>	0,15 <u>0,78</u>	0,15 <u>0,22</u>	0,16 <u>0,15</u>	0,45 <u>0,15</u>	0,72 <u>0,70</u>	0,36 <u>0,35</u>	0,38 <u>0,35</u>
5	Водонасичення, % за об'ємом	0,15 <u>0,17</u>	0,12 <u>0,16</u>	0,24 <u>0,31</u>	0,16 <u>0,14</u>	0,31 <u>0,80</u>	0,30 <u>0,30</u>	0,34 <u>0,32</u>	0,21 <u>0,22</u>	0,18 <u>0,20</u>	0,11 <u>0,20</u>	0,10 <u>0,21</u>
6	Коефіцієнт водостійкості	0,96 <u>0,90</u>	0,96 <u>0,95</u>	0,98 <u>0,90</u>	0,98 <u>0,90</u>	0,96 <u>0,88</u>	0,95 <u>0,93</u>	0,95 <u>0,93</u>	0,95 <u>0,97</u>	0,92 <u>0,94</u>	0,96 <u>0,96</u>	0,98 <u>0,95</u>

Примітка: Значення властивостей у чисельнику із зменнику 10% (min B), у знаменнику з епістолом мінерального порошку 5% (min A)

It is set that more expediently as liquefier of viscous travelling oil bitumens to utilize deep blue tailings of rectification of raw benzol from point of economic efficiency. It is experimentally shown that asphalt concretes, which are prepared on bitumens, diluted benzol ($C_{60}^5 = 130-200 \text{ c}$) at three days of forming of structure of asphalt concretes and at 18–20 days, when as liquefier of bitumen carboleneum and deep blue tailings of rectification of raw benzol is utilized provide the normative of physical and mechanical indexes of quality in accordance with the requirements of DSTU B.V.2.7-119-2011.

cold asphalt concretes, liquefiers: petrol, carboleneum, deep blue tailings of rectification of raw benzol, dynamics of forming of structure of cold asphalt concrete

Доля Анатолій Григорович – кандидат технічних наук, професор кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технічних наук, доцент 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'язучих.

Коновалов Володимир Васильович – старший викладач кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

Губар Антон Вікторович – аспірант кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: модифікація органічних в'язучих; з метою підвищення їх фізико-механічних властивостей.

Доля Анатолий Григорьевич – кандидат технических наук, профессор кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модификации органических вяжущих.

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

Губарь Антон Викторович – аспирант кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: модификация органических вяжущих с целью повышения их физико-механических свойств.

Anatoliy Dolya – PhD, professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenic raw materials in road building.

Denis Gulyak – PhD (Eng.), Associate Professor, 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

Vladimir Konovalov – senior teacher, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies of processing of man-triggered raw materials in the components of composition materials.

Anton Gubar – post-graduate student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: modification of organic astringent; with the purpose of increase of their physic and mechanical properties.

УДК 665.775

Е. А. РОМАСЮК ^a, В. И. БРАТЧУН ^a, В. В. ГОНЧАРЕНКО ^b, АХМЕД ТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР ^a

^a Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^b Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «ДонНТУ»

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ХРУПКОСТИ АСФАЛЬТОВЯЖУЩЕГО ВЕЩЕСТВА

Экспериментально установлено снижение температуры хрупкости комплексно-модифицированного асфальтовяжущего вещества (битумополимерное вяжущее, структурированное минеральным порошком, которое механоактивировано растворами олигомеров или полимеров) по сравнению с температурой хрупкости нефтяного дорожного битума. Доказано, что наибольший эффект снижения температурной чувствительности композиционных материалов происходит при введении в дорожный битум комплексной добавки (бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 (2 %)) и технической серы (30 %) и активации поверхности минерального порошка СКМС-30 из раствора в углеводородных растворителях (0,5 % СКМС-30 в пересчете на сухое вещество). Установлено, что оптимальное количественное соотношение МП/Б находится в пределах от 0,75 до 1,00–1,25. Асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой и оптимальным соотношением МП/Б будут иметь повышенную трещиностойкость, релаксационную способность и усталостную прочность.

битум, минеральный порошок, асфальтовяжущее, модификатор, температура хрупкости, трещиностойкость

ВВЕДЕНИЕ

Факторами, влияющими на долговечность асфальтобетонных покрытий, является их недостаточная трещиностойкость при низких температурах, которая является функцией термореологического поведения пленочного битума, температуры, транспортной нагрузки, водонасыщения, постепенного замораживания-оттаивания и др. воздействий. С другой стороны, трещиностойкость покрытия зависит от состава и структуры асфальтобетона [1].

Исследования, выполненные научными школами под руководством П. А. Ребиндера, И. А. Рыбьева, Л. Б. Гезенцева, Н. В. Горелишева, И. В. Королева, В. В. Мозгового, В. А. Золотарева, В. И. Братчуна и др. свидетельствуют о том, что структура асфальтобетона является одним из решающих внутренних факторов, определяющих требуемую деформативность в широком интервале температур, высокую водостойкость и, следовательно, долговечность дорожного покрытия [2–5].

Качество асфальтобетона во многом определяется его микроструктурой. Микроструктура асфальтобетона отражает пространственное расположение, количественное соотношение и энергетическую связь в системе «минеральный порошок (МП) – битум (Б)» [4, 5].

Известно, что МП повышает вязкость битума и плотность асфальтобетона, но при определенном соотношении МП/Б может снизить трещиностойкость асфальтобетона, поэтому концентрацию МП в асфальтовяжущем необходимо назначать такой, чтобы в достаточной степени повысить когезию битума, следовательно и сдвигустойчивость асфальтобетона при высоких температурах, но вместе с тем не получить чрезмерно высокой вязкости и недостаточной деформативной способности асфальтобетона при отрицательных температурах [2, 6].

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Экспериментальное изучение влияния активированных минеральных порошков и полимерных модификаторов битума на температуру хрупкости асфальтовяжущего и установление оптимального

© Е. А. Ромасюк, В. И. Братчун, В. В. Гончаренко, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар, 2013

отношения минерального порошка к битуму, обеспечивающего повышенную прочность асфальтовяжущего при отрицательных температурах.

НАУЧНАЯ ГИПОТЕЗА ИССЛЕДОВАНИЯ

При объединении битума с МП формируется микроструктура асфальтобетона, отражающая количественное соотношение, пространственное расположение и взаимодействие органического вяжущего с наиболее дисперсной и активной составляющей асфальтобетона – минеральным порошком [6]. Интенсивность влияния МП на свойства битумов в пограничных слоях зависит, прежде всего, от химико-минералогического состава, его природы, дисперсности, а также от свойств битумов [4, 6].

В соответствии с адсорбционно-молекулярной теорией адгезии процесс взаимодействия органического вяжущего (сорбента) и минерального порошка (сорбата) проходит в две стадии: первая – транспортирование молекул адгезива к поверхности МП, чему способствует повышение температуры, пластификация и разжижение органического вяжущего; вторая – молекулярное взаимодействие между сорбентом и сорбатом на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – МП» [7]. Таким образом, взаимодействие органического вяжущего с поверхностью МП предполагает комплекс процессов, при длительном контакте этих материалов, а именно: смачивание органическим вяжущим поверхности МП; избирательная адсорбция поверхностно-активных компонентов вяжущего. При этом на поверхности раздела фаз могут происходить и хемосорбция, а также капиллярная диффузия отдельных компонентов битума в поры минерального материала [8].

Под действием молекулярных сил на поверхности раздела фаз «МП – битум» последний переходит в структурированное состояние, при этом толщина адсорбционно-сольватного слоя составляет всего $(3-6) \cdot 10^{-6}$ м [3]. Отмечается, что переход битума из объемного состояния в структурированное способствует, помимо хемоадсорбционных процессов, механохимические превращения, происходящие на свежеобразованных поверхностях МП [9].

Анализ исследований [4, 5, 7, 10] свидетельствует о том, что одним из наиболее эффективных способов повышения деформационно-прочностных характеристик микроструктуры асфальтобетона является модификация органических вяжущих полимерными добавками (каучуками, термопластами, термоэластопластами и др.) и механоактивация поверхности минерального порошка растворами полимеров (каучуки) или олигомеров, содержащих функциональные группы (эпоксидные смолы, кубовые остатки ректификации стирола и т. д.), гидрофобными жидкостями (ГКЖ), поверхностно-активными веществами (ПАВ) и т. д. Влияние активированных минеральных порошков и полимерных модификаторов на свойства асфальтобетона проявляется в нескольких направлениях, а именно: упрочнение структурированной дисперсной системы «битум – МП»; повышение плотности и снижение водопроницаемости асфальтобетона; замедление процессов старения асфальтобетона; повышение водо- и морозостойкости асфальтобетона [6, 11].

Таким образом, использование МП, активированных растворами олигомеров, полимеров, ПАВ и битумополимерных вяжущих позволит повысить деформативную способность асфальтовяжущего при отрицательных температурах при оптимальном соотношении битума и порошка.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования приняты битум нефтяной дорожный с пенетрацией 110 (0,1 мм), что соответствует марке битума БНД 90/130, Лисичанского НПЗ и битумы, модифицированные полимерными добавками (БМП): термоэластопластом (СБС-модификатор марки Kraton D 1101), терполимером (этиленглицидилакрилат марки Elvaloy-AM + полифосфорная кислота (ПФК)), термопластом (вторичный полиэтилен высокого давления (ПЭВД)) и комплексной добавкой (бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 + техническая сера). Процентное содержание полимерных добавок в битуме принималось согласно работам [5, 10, 12].

В качестве минеральных порошков приняты: мраморный порошок (кальцит), шлам нейтрализации травильных растворов (ШМ) Харцызского сталепроволочно-канатного завода. Активаторы минерального порошка: СКМС-30, растворенный в бензине; гидрофобизирующая жидкость ГКЖ-11 Н, полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол (ПОЭС) [5, 10].

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения температуры хрупкости асфальтовяжущего при низких температурах использовался автоматический прибор АТХ-20, который позволяет определить температуру хрупкости в

соответствии с ГОСТ 11507-65 (рис. 1). Контроль за появлением трещины осуществляется пьезометрическим датчиком прибора.



Рисунок 1 – Общий вид прибора ATX-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Значения температуры хрупкости асфальтовяжущих на разных битумополимерных вяжущих приведены на рис. 2.

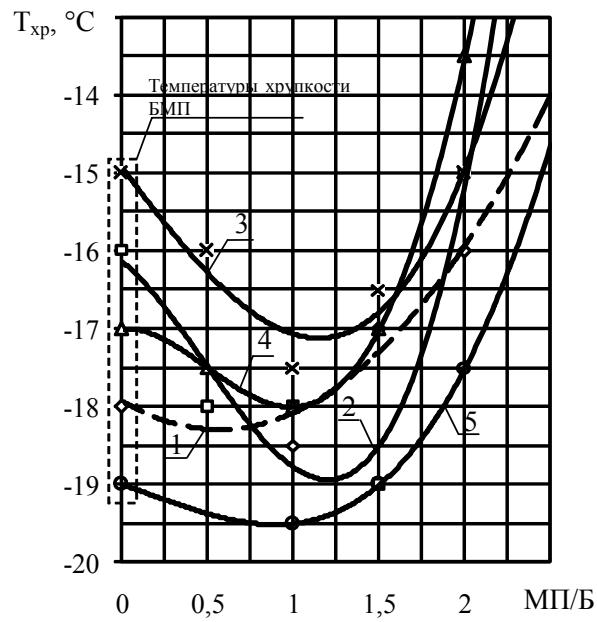


Рисунок 2 – Значения температуры хрупкости асфальтовяжущего на мраморном МП: 1 – БНД 90/130; 2 – с 3% Kraton D 1101; 3 – с 2 % Elvaloy-AM + 0,2 % ПФК; 4 – с 3 % ПЭВД; 5 - с 2% СКМС + 30 % тех. серы.

Анализируя полученные результаты, можно отметить тенденцию к незначительному уменьшению температуры хрупкости асфальтовяжущего на чистом БНД 90/130 при определенном соотношении МП/Б (кривая 1, рис. 2). При малых концентрациях МП битум находится в объемном состоянии, поэтому на прочность асфальтовяжущего оказывают влияние только когезионные силы вяжущего. По мере увеличения концентрации МП пленка битума между минеральными зернами уменьшается и вяжущее, согласно И. В. Королеву, постепенно переходит в структурированное состояние [3]. Расстояние между отдельными частицами становится меньше, чем сумма толщин структурированных оболочек двух соседних частиц, и свойства системы определяются энергией взаимодействия адсорбционно-сольватных слоёв органического вяжущего на поверхности МП, о чём свидетельствует понижение температуры хрупкости [3, 9].

Дальнейшее повышение отношения МП/Б > 1 для асфальтовяжущего на чистом битуме вызывает повышение температуры хрупкости. Увеличение концентрации МП приводит к уменьшению толщины пленки битума. Кроме того, большее содержание МП в системе «битум – МП» может вызвать появление воздушной фазы. В результате чего увеличивается пористость, появляются контакты по твердой поверхности, что резко снижает прочность [3]. Помимо этого, повышение температуры хрупкости в данном случае вызвано также повышением температуры стеклования системы «Б – МП». По данным [13] при содержании МП в битуме около 80–100 % наблюдается повышение температуры стеклования в 1,5 и более раз.

Температура хрупкости асфальтовяжущих с битумополимерными вяжущими (кривые 2–5, рис. 2) уменьшается на 1–3 °С по сравнению с асфальтовяжущим на обычном битуме и приобретает наибольшие значения при отношении МП/Б от 0,75 до 1,00–1,25.

Понижение температуры хрупкости в пленочном битумополимерном вяжущем на поверхности частиц минерального порошка обусловлено, вероятно, следующими факторами: стерическим влиянием пластифицированных макромолекул и надмолекулярных образований полимера (бутадиен-метилстирольный каучук, этиленглицидилакрилат, этилсиликат натрия) на ассоциацию и межмолекулярное взаимодействие в системе «масло – смолы – асфальтены»; снижением плотности поперечных связей между метановыми и ароматическими веществами нефтяного дорожного битума; более низкой температурой стеклования полимеров, например, для бутадиенметилстирольного каучука при соотношении бутадиен : стирол = 70 : 30 она колеблется в пределах от –52 до –56 °С [14]; более низкими значениями коэффициентов объемного расширения (сжатия); для полимеров они на два порядка меньше, чем для нефтяного дорожного битума, например для СКМС-30 $\alpha_T = 7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а для битума $\alpha_T = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Это приводит к тому, что при более низких температурах есть еще свободный объем для молекулярных перегруппировок битумополимерных вяжущих, правило Бойлер-Синки $\Delta a \cdot T_c = 0,113$ (где T_c – температура стеклования; величина $\Delta a = a_1 - a_2$ имеет физический смысл температурного коэффициента расширения свободного битума) [15].

Следует обратить внимание на довольно резкое повышение температуры хрупкости при МП/Б > 1,00...1,25 у модифицированных асфальтовяжущих по сравнению с асфальтовяжущим на чистом битуме. Это связано с тем, что введение полимерных добавок повышает вязкость битума, толщина пленок между минеральными зернами при этом также закономерно увеличивается [4]. При больших концентрациях МП температура стеклования системы увеличивается, количества вязкого битума не хватает для обволакивания частиц МП, пористость системы «битум – МП» растет, что сказывается на снижении прочности асфальтовяжущего при низких температурах.

На рис. 3 приведены значения температуры хрупкости асфальтовяжущих с активированными МП.

При активации поверхности МП гидрофобизирующей жидкостью (или ПАВ) на поверхности зерна формируется структурно-механический барьер, который препятствует фильтрации наиболее подвижных компонентов битума (масел) внутрь минерального зерна. Таким образом, благодаря однородности молекулярных свойств адсорбционных слоев и дисперсной среды растет смачивание дисперсных частиц битумом [5].

Адсорбционные слои полимера, олигомера, ПАВ усиливают способность МП к коагуляционному структурообразованию. В результате повышения смачиваемости зерен МП способствует переводу большей части битума в структурированное состояние. В таком состоянии пленки битума прочнее, чем в объемном [4, 5]. О чём свидетельствует понижение температуры хрупкости асфальтовяжущего на 2–6 °С при МП/Б = 1,00...1,25.

Снижение температуры хрупкости асфальтовяжущих с комплексно-модифицированной микроструктурой (рис. 4) на 4 °С при МП/Б = 1 характеризуется тем, что при концентрации олигомеров (ПОЭС) или полимеров (СКМС-30) 0,5–2,0 мас. на поверхности МП формируется структурированный слой модификатора,очно связанный межмолекулярными, водородными и донорно-

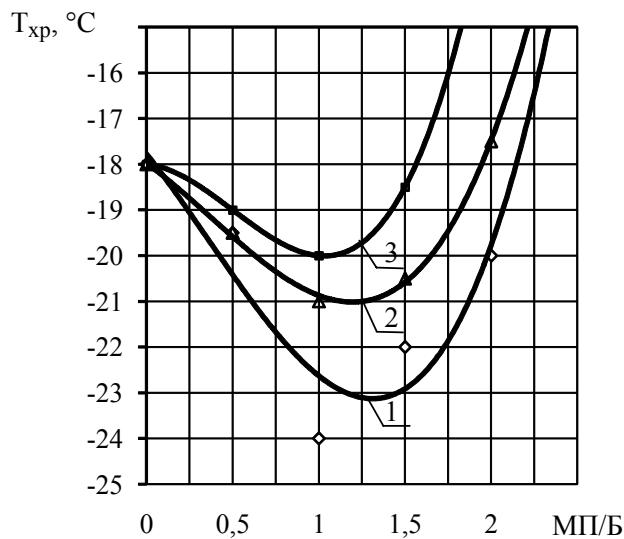


Рисунок 3 – Значення температури хрупкості асфальтовяжучих з активованими МП:
1 – БНД 90/130 + МП активований 0,5 % СКМС-30; 2 – БНД 90/130 + ШН, активований 2 % ПОЭС;
3 – БНД 90/130 + МП активований ГКЖ-11 Н.

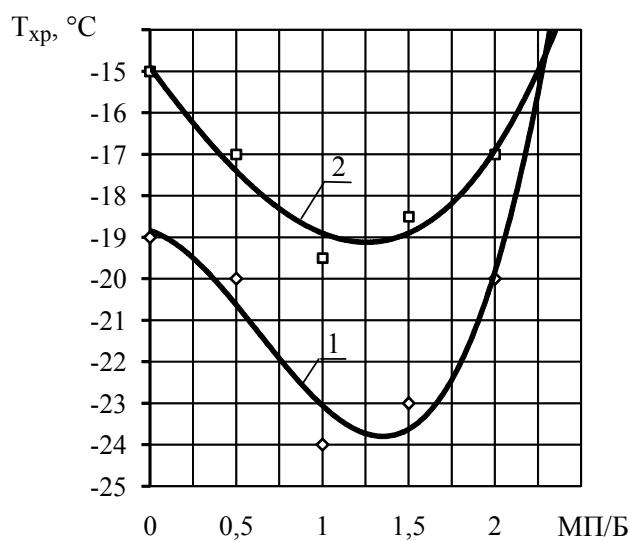


Рисунок 4 – Температура хрупкості асфальтовяжучих з комплексно-модифікованою мікроструктурою:
1 – БМП (СКМС-30) + МП, активований 0,5 % СКМС; 2 – БМП (2 % Elvaloy-AM + 0,2 % ПФК) + ШН,
активований 2% ПОЭС.

акцепторними связями с поверхностью МП. Это усиливает межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз «БМП – активированный МП» вследствие увеличения количества сегментов пластифицированных надмолекулярных образований полимера с активными центрами олеофильной поверхности [5, 10]. К тому же более низкая температура стеклования полимера (около 50–90 °C), по сравнению с битумом, предопределяет более низкую температуру стеклования битумополимерного вяжущего, что положительно сказывается на прочности асфальтовяжущего при отрицательных температурах [16].

Полученные результаты дают возможность утверждать, что активация МП упрочняет структурированную дисперсную систему «битум – минеральный порошок», повышает деформативность асфальтовяжущего и, следовательно, позволит повысить трещиностойкость асфальтобетона при отрицательных температурах.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказано, что введение в битумы различных полимерных добавок и механоактивация поверхности МП гидрофобизирующей жидкостью, растворами полимеров или олигомеров позволяет повысить деформативность асфальтожидкого при отрицательных температурах. Установлено, что наибольшее снижение температуры хрупкости (на 4–6 °C) наблюдается у асфальтожидких с комплексно-модифицированной структурой, представленной системами «битум – МП, активированный раствором СКМС-30», «битум – СКМС-30 – техническая сера – МП, активированный раствором СКМС-30» и «битум – Elvaloy-AM – ШН, активированный ПОЭС». Установлено, что оптимальное количественное соотношение МП/Б находится в пределах от 0,75 до 1,00–1,25. Полученные результаты позволяют предположить, что асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой и оптимальным соотношением МП/Б будут иметь повышенную трещиностойкость при низких температурах, по сравнению с обычными асфальтобетонами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев, И. А. Строительные материалы на основе органических вяжущих веществ [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1978. – 309 с.
2. Ладыгин, Б. И. Прочность и долговечность асфальтобетонов [Текст] / Б. И. Ладыгин, И. К. Яцевич. – Минск : Наука и техника, 1972. – 288 с.
3. Королев, И. В. Дорожный теплый асфальтобетон [Текст] / И. В. Королев. – К. : Вища школа, 1977. – 155 с.
4. Дорожный асфальтобетон [Текст] / [Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горелышев, А. М. Богуславский, И. В. Королев]. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
5. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] / [В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов]. – Макіївка-Харків : ДонНАБА, 2011. – 366 с.
6. Сергута, А. М. Технология получения и применения минеральных порошков, активированных лесохимическими реагентами, для строительства лесовозных автодорог [Текст] : диссертация ... канд. тех. наук : 05.21.01 / А. М. Сергута. – Санкт-Петербург, 2007. – 163 с.
7. Гезенцвей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов [Текст] / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Стройиздат, 1971. – 225 с.
8. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 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. 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 и др.] // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2012. – Вип. 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 25–40.
11. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая шк., 1969. – 399 с.
12. Гончаренко, В. В. Покращення властивостей дорожніх бітумів шляхом їх модифікації вторинним поліестіленом високого тиску [Текст] / В. В. Гончаренко, Е. О. Ромасюк // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2011. – Вип. 2011-1(87) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 11–16.
13. Золотарев, В. А. Влияние структурных особенностей битума на температурные переходы в асфальтобетоне [Текст] / В. А. Золотарев, В. С. Титар // Автомобильные дороги и дорожное строительство. – К., 1979. – Вып. 25. – С. 59–62.
14. Энциклопедия полимеров [Текст]. В 3-х т. Т. 1. А-К / В. А. Каргин, М. С. Акутин, С. В. Воюцкий [и др.] – М. : Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.
15. Энциклопедия полимеров [Текст]. В 3-х т. Т. 3. Полиоксидазолы-Я / Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – 1150 с.
16. Лапченко, А. С. Реологические свойства асфальтополимербетонов при динамическом деформировании [Текст] : диссертация ... канд. тех. наук : 05.23.05 / А. С. Лапченко. – Харьков, 2010. – 231 с.

Получено 10.12.2012

Є. О. РОМАСЮК ^a, В. І. БРАТЧУН ^a, В. В. ГОНЧАРЕНКО ^b,

АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР ^a

ОЦІНКА ВПЛИВУ АКТИВОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ПОРОШКІВ І
ПОЛІМЕРНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ТЕМПЕРАТУРУ КРИХКОСТІ

АСФАЛЬТОВ'ЯЖУЧОЇ РЕЧОВИНИ

^a Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ^b Автомобільно-дорожній
інститут ДВНЗ «ДонНТУ»

Експериментально встановлено зниження температури крихкості комплексно-модифікованої асфальтов'яжучої речовини (бітумополімерне в'яжуче, структуроване мінеральним порошком, яке механоактивоване розчинами олігомерів або полімерів) у порівнянні з температурою крихкості нафтового дорожнього бітуму. Доказано, що найбільший ефект зниження температурної чутливості композиційних матеріалів виникає при введенні в дорожній бітум комплексної добавки (бутадіенметилстирольний каучук СКМС-30 (2 %)) і технічної сірки (30 %), і активації поверхні мінерального порошку розчином СКМС-30 із розчину у вуглеводнях (0,5 % СКМС-30 у розрахунку на суху речовину). Встановлено, що оптимальне кількісне співвідношення МП/Б знаходиться в межах від 0,75 до 1,00–1,25. Асфальтобетони з комплексно-модифікованою мікроструктурою і оптимальним співвідношенням МП/Б будуть мати підвищену тріщиностійкість, релаксаційну спроможність та утомленісну міцність.

бітум, мінеральний порошок, асфальтов'яжуче, модифікатор, температура крихкості, тріщиностійкість

EUGENIY ROMASYUK ^a, VALERY BRATCHUN ^a, VALENTIN GONCHARENKO ^b,
AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR ^a

ESTIMATION OF INFLUENCING OF THE ACTIVATED MINERAL POWDERS
AND POLYMERIC MODIFIERS ON THE TEMPERATURE OF FRAGILITY OF
ASPHALT-BINDERS

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Automobile-Transport
and Highway Engineering Institute of «Donetsk National Technical University»

The decline of temperature of fragility of complex-modified asphalt binding materials is experimentally set for matters (bitumen and polymeric astringent, structured mineral powder, which by mechanic-activated solutions of oligomers or polymers) as compared to the temperature of fragility of oil travelling bitumen. It is proved that the most effect of decline of temperature sensitiveness of composition materials takes a place at introduction to the travelling bitumen of complex addition (butadiene-methylstyrene rubber of SKMS-30 (2 %) of both technical sulphur (30 %) and activating of surface of mineral powder of SKMS-30 from solution in hydrocarbon solvents (0,5 % SKMS-30 in a count on a dry matter)). It is set that optimum quantitative correlation of MP/B is in limits from 0,75 to 1,00–1,25. Asphalt concrete with the complex-modified microstructure and optimum correlation of MP/B will have promoted cracking resistance, relaxation ability and tireless durability.

bitumen, a mineral powder, asphalt-binders, the modifier, brittleness temperature, cracking development

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

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

Гончаренко Валентин Валентинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри проектування доріг та штучних споруд Автомобільно-дорожнього інституту ДВНЗ «Донецького національного технічного університету». Наукові інтереси: покращення властивостей органічних в'яжучих та бетонів на їх основі, утомленісна довговічність асфальтобетону.

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

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

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

Гончаренко Валентин Валентинович – кандидат технических наук, доцент кафедры проектирования дорог и искусственных сооружений Автомобильно-дорожного института ГВУЗ «Донецкого национального технического университета». Научные интересы: улучшение свойств органических вяжущих и бетонов на их основе, усталостная долговечность асфальтобетона.

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

Eugeniy Romasyuk – 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.

Valery Bratchun – doctor of technical sciences, professor, the Head of the Technologies of Building Materials, Wares and Highways 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; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Valentin Goncharenko – PhD (Eng), Associate Professor, Highway Design and Engineering Structures of Highway Engineering Institute, Donetsk National Technical University. Scientific interests: improvement of properties of organic astringent and asphalt on their basis, fatigue endurance of asphalt.

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.

УДК 625.855.3

В. И. БРАТЧУН^a, М. К. ПАКТЕР^a, А. А. СТУКАЛОВ^a, В. Л. БЕСПАЛОВ^a, О. Н. НАРИЖНАЯ^b

^a Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^b ГП «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс» (ГП УкргосНИИПМ)

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СОСТАРЕННЫХ БИТУМОВ

Рассмотрено влияние технологического старения битума БНД 40/60 на его реологическое поведение. Старение выполнено при 180 °C без доступа (термостатирование) и с доступом воздуха (термоокислительное старение). Измерение вязкости выполнено на ротационном вискозиметре «Конус-плита» – «Реотест 2.1» при 80 °C в диапазоне скоростей сдвига 0,556...4 860 c⁻¹. Исходный и состаренный битумы ведут себя как неньютоны вязкопластичные системы. Приведены значения предела текучести и вязкости неразрушенной структуры, состаренных битумов и параметры уравнения Освальда-де Виля, описывающего эффективную вязкость битумов в диапазоне скоростей сдвига 6...1 620 c⁻¹ с высоким коэффициентом корреляции – более 0,98. Рассмотрены корреляции реологических показателей между собой, с групповым химическим составом битумов, а также взаимосвязь структурообразования с ростом эффективной молекулярной массы при старении.

технологическое старение нефтяного дорожного битума, уравнение Освальда-де Виля, уравнение корреляции

В работе [1] рассмотрено изменение массы, группового химического состава (ГХС), пенетрации (Π_{25}) и температуры размягчения (T_p) битума БНД 40/60 при его технологическом старении.

В данной работе рассмотрено реологическое поведение состаренных битумов, поскольку оно является более объективным критерием изменения их структурно-механических свойств, чем стандартные показатели Π_{25} и T_p [2–4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования принятые: битум БНД 40/60, он же, состаренный в закрытом бюксе в течение 10 ч и в открытых чашках Петри в слое толщиной 2,5 мм в течение 5 и 10 ч при 180 °C. Все битумы имели одинаковую термическую предысторию.

Эффективную вязкость определяли при 80 °C на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1» – измерительное устройство «конус-плита» (КП) при скоростях сдвига 0,556...4 860 c⁻¹. Время термостатирования образца битума в зазоре КП составляло 30 мин.

Состаренные битумы, как сильно структурированные системы, проявляли высокую чувствительность к температурным и механическим воздействиям при измерении вязкости. В связи с этим отсчет показаний начинали с минимальной скорости вращения конуса (ступень передачи 1bc). При скоростях 1bc, 1ac, 2ac и 4ac отсчет показаний начинали после завершения одного оборота (1bc – 36 мин, 4ac – 3,3 мин) и заканчивали после стабилизации показаний или когда изменение показаний в сторону уменьшения не превышало 4 % от показаний прибора (в соответствии с допустимой относительной ошибкой для КП). При более высоких скоростях отсчет показаний начинали через 1 мин (1ad...4ad) или 0,5 мин (5ad и выше).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Реологические показатели битумов.

Результаты измерения эффективной вязкости (η) исходного и состаренных битумов приведены в табл. 1.

© В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов, В. Л. Беспалов, О. Н. Нарижная, 2013

Таблица 1 – Результаты измерения эффективной вязкости битума БНД 40/60 при 80 °С от скорости сдвига (исходного и состаренного)

Ступень передачи	Скорость сдвига, $\dot{\gamma}$, с^{-1}	Исходного	η , Па·с, для битумов		
			состаренного		
			в бюксе, 10 ч	в слое битума 2,5 мм	
				5 ч	10 ч
1 bc	0,556	267,6	563,3	352,1	408,4
2 ac	2,0	86,1	135,1	352,4	375,8
4 ac	6,0	44,4	35,9	273,9	286,9
2 ad	20,0	31,7	29,8	176,1	183,9
10 ad	1 620	4,1	3,9	3,2	2,7
12 ad	4 860	1,1	0,97	0,60	0,64

Как следует из данных табл. 1, с повышением скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) вязкость битумов снижается, что свидетельствует о неньютоновском характере течения и разрушении первоначальной структуры. Этот аспект реологического поведения исследованных битумов проанализирован в работе [5].

С повышением $\dot{\gamma}$ вязкости исследованных образцов сближаются, а при $\dot{\gamma} \geq 1 620 \text{ с}^{-1}$ различаются незначительно. Такое поведение характерно для полимерных расплавов, отличающихся молекулярной массой (M) [6, с. 46].

Вязкости образцов битума, состаренных в различных условиях, заметно отличаются от вязкости исходного битума и между собой. Следовательно, структурные изменения при термическом старении (TC – в закрытом бюксе) и термоокислительном старении (TOC – в открытой чашке Петри) битумов существенно различаются.

Чтобы выявить эти различия, мы описали реологические параметры исследованных битумов (табл. 1) следующим образом:

– Построением кривых текучести $\dot{\gamma} = f(\tau)$ нашли предел текучести τ_t как напряжение сдвига при $\dot{\gamma} = 0$. Предел текучести является характерной особенностью реологических свойств пластичных дисперсных систем, в которых твердая фаза образует коагуляционную структуру. Переход через τ_t связан с хрупким разрушением структуры при критическом напряжении. Типичным представителем таких систем является нефтяной дорожный битум с большим содержанием асфальтенов [2, с. 65].

– Построением зависимости вязкости (η) от напряжения сдвига (τ) в координатах экспоненциальной функции [7, с. 176–179] $\lg \eta = f(\tau)$:

$$\lg \eta = \lg \eta_0 - a \cdot \tau \quad (1)$$

находим $\lg \eta_0$ как вязкость при τ_t .

– За вязкость предельно разрушенной структуры (η_m) приняли вязкость при максимальной скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 4 860 \text{ с}^{-1}$).

– Эффективную вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига ($\dot{\gamma} = 6 \dots 1 620 \text{ с}^{-1}$) описали степенной формулой-уравнением Освальда-де Виля (W. Ostwald-De Waele A.) [8, с. 185]:

$$\lg \eta = \lg \eta_1 - m \lg \dot{\gamma}, \quad (2)$$

где η_1 – вязкость при $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$,

а m – коэффициент, который характеризует темп разрушения структуры [9].

Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1. Как видно из рис. 1, в выбранном для интерполяции диапазоне $\dot{\gamma}$ эффективные вязкости исходного и подвергнутого TC битума практически не отличаются, но существенно отличаются от битума, подвергнутого TOC. TOC существенно повышает вязкость битума (значение $\lg \eta_1$ возрастает), но темп разрушения такой структуры также возрастает ($|m(TOC)| > |m(TC)|$).

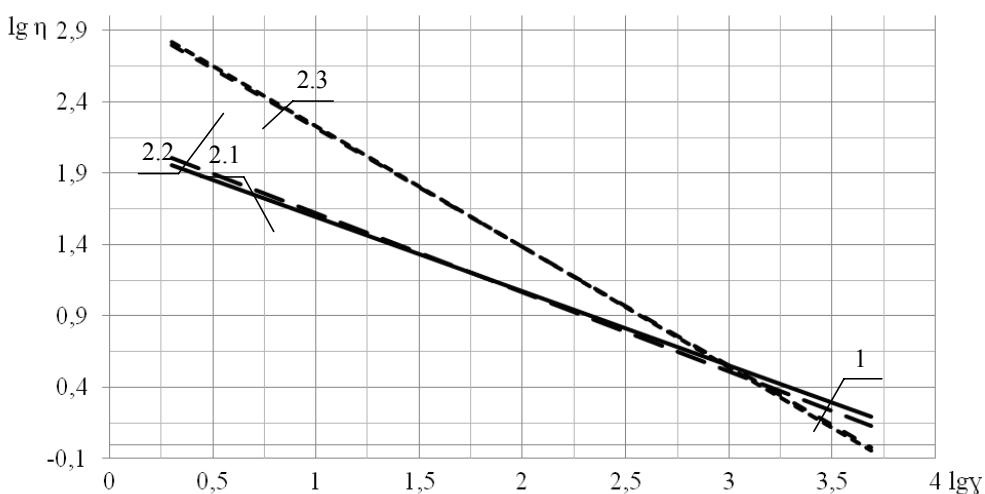
В то же время изменение вязкостей неразрушенных структур (η_0) исследованных битумов подчиняется иной закономерности (табл. 2):

$$\eta_{TOC} < \eta_{ucx} < \eta_{TC}$$

и симметричны ряду для предела текучести:

Таблица 2 – Изменение реологических параметров битумов при технологическом старении (180 °C)

Наименование образца битума	τ_t , Па	Вязкость, Па·с		Уравнение Освальда-де Виля $\dot{\gamma} = 6 \dots 1620 \text{ с}^{-1}$	Коэффициент корреляции
		η_0	η_m		
1. Исходный	110	562,3	1,10	$\lg \eta = 2,022 - 0,436\dot{\gamma}$	0,994
2. Состаренный					
2.1 в боксе 10 ч	350	631,0	0,97	$\lg \eta = 1,937 - 0,414\dot{\gamma}$	0,983
2.2 в чашке Петри 5 ч	30	352,2	0,60	$\lg \eta = 3,186 - 0,826\dot{\gamma}$	0,986
2.3 в чашке Петри 10 ч	50	416,9	0,64	$\lg \eta = 3,247 - 0,867\dot{\gamma}$	0,985

**Рисунок 1 – Линеаризация кривых эффективной вязкости исследованных битумов в логарифмических координатах (номера на графике соответствуют номерам образцов в табл. 2).**

$$\tau_{m/TOC} < \tau_{m/ucx} < \tau_{m/TC}.$$

Согласно [2, с. 65] это свидетельствует о наличии коагуляционной структуры в исходном битуме, о ее упрочнении при ТС и разрушении – при ТОС. При этом ряд $\eta_m \ll \eta_0$:

$$\eta_m(TOC) < \eta_m(ucx) \approx \eta_m(TC),$$

подтверждает достаточно полное разрушение коагуляционных структур при $\dot{\gamma} = 4860 \text{ с}^{-1}$ и более полное разрушение более слабых структур (с меньшим значением предела текучести τ_t).

2. Корреляция реологических показателей битумов между собой.

Такие корреляции позволяют глубже понять природу и взаимосвязь этих показателей. В частности, интересно рассмотреть взаимосвязь предела текучести (τ_t) и вязкости неразрушенной структуры (η_0), связь η_0 с вязкостью η_{1bc} (при минимальной скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0,556 \text{ с}^{-1}$), корреляцию отношения вязкостей $\frac{\eta_{4ac}}{\eta_{10ad}} = \dot{\eta}$ (соответствующих предельным в интервале интерполяции эффективных вязкостей уравнением Освальда-де Виля) и показателя m и т. д.

Действительно, можно найти корреляции τ_t и η_0 , но представлять их надо для каждого вида старения битума (ТС и ТОС) различными уравнениями регрессии. То же касается корреляций относительной вязкости $\dot{\eta}$ и темпа разрушения структуры m . Корреляция η_0 и η_{1bc} отсутствует.

Результаты сведены в табл. 3. Пределы применимости приведенных формул определяются экспериментальными данными (табл. 1 и 2).

Как следует из табл. 3, существование корреляционной связи τ_t и η_0 вполне естественно, поскольку оба показателя определяются исходной коагуляционной структурой битума. Отсутствие простых корреляций η_0 и η_{1bc} – признак глубоких структурных изменений под влиянием механических воздействий (вплоть до разрыва химических связей [2, с. 30–32]).

Таблица 3 – Уравнения регрессии для реологических показателей состаренных битумов

Наименование образца битума	Уравнение регрессии	Показатель	
		эксперимент (табл. 2)	расчет (исходные данные из табл. 1 и 2)
2.1 Состаренный в бюксе 10 ч (TC)	$\tau_r = 110 + 3,5 (\eta_0 - 562)$ [$\tau_r = \tau_{r/h} + k_{rc} (\eta_0 - \eta_{o/h})$] $m \approx m_u$	350,0 Па 0,41	350,5 Па 0,43
2.2 Состаренный в чашке Петри 5 ч (TOC)	$\tau_r = 110 - 0,38 (562 - \eta_0)$ [$\tau_r = \tau_{r/h} - k_{rc} (\eta_{o/h} - \eta_0)$] $m = 0,43 + 0,005 (\eta' - 10,8)$ [$m = m_u - 0,005 (\eta' - \eta_{u'})$]	30,0 Па 0,83	30,1 Па 0,80
2.3 Состаренный в чашке Петри 10 ч (TOC)	τ_r (то же, что и в п. 2.2) m (то же, что и в п. 2.2)	50,0 Па 0,87	54,7 Па 0,91

Примечание: 1. Индекс «и» относится к исходному битуму. Остальные обозначения см. по тексту. 2. В квадратных скобках приведен общий вид формулы.

В то же время тот факт, что уравнения регрессии $\tau_r = f(\eta_0)$ различны для ТС и ТОС, свидетельствует о резком отличии структур, которые формируются в битумах при этих видах старения. По крайней мере, ТС упрочняет коагуляционный каркас неразрушенной структуры битума, а ТОС (180 °C/5 ч) его разупрочняет и приближает битум по этому признаку к концентрированным растворам полимеров [2, с. 37–43].

Корреляция m и $\dot{\eta}$ (для упрощения в табл. 3 она принята линейной) позволяет легко оценить отличия битума от ньютоновской жидкости, не прибегая к более детальной обработке данных.

3. Корреляция вязкости с групповым химическим составом битумов.

Данные измерений эффективной вязкости свидетельствуют о сложной структурной организации исходного и состаренных битумов. Естественно связать эти структуры с групповым химическим составом [10, 11] и коллоидной структурой битумов [12].

В табл. 4 приведены данные по групповому химическому составу [1] и вязкости исследованных битумов (табл. 1).

Таблица 4 – Соотношение вязкости и группового химического состава исследованных битумов

Битум	Групповой состав, %			η (Па·с) при 80 °C и скорости сдвига $\dot{\gamma}$, c^{-1}			
	Масла (M)	Смолы (C)	Асфальтены, карбены, карбоиды (AK)	1bc (0,556 c^{-1})	2ac (2,0 c^{-1})	4ac (6,0 c^{-1})	2ad (20,0 c^{-1})
Исходный Состаренный в бюксе 180 °C/10 ч Состаренный в чашке Петри (слой 2,5 мм) при 180 °C – 5 ч – 10 ч	52,2	28,4	19,4	267,6	86,1	44,4	31,7
	49,3	30,2	20,0	563,3	135,1	35,9	29,8
	43,8	31,3	24,9	352,1	352,4	273,9	176,1
	39,5	32,2	28,3	408,4	375,8	286,9	183,9

Однако не удалось найти простых корреляций реологических параметров, приведенных в табл. 2 (τ_r , η_0), с групповым химическим составом (ГХС). В то же время прослеживаются связи величины вязкости разрушенных структур с ГХС (рис. 2).

Из табл. 4 видно, что эти корреляции для ТС и ТОС отличаются.

ТС БНД 40/60 приводит к существенному возрастанию вязкости слаборазрушенной структуры (η_{1bc}) и на начальном этапе её разрушения (η_{2ac}). Поскольку суммарное содержание асфальтенов, карбенов и карбоидов (АК) при этом существенно не изменяется, этот рост вязкости связан с уменьшением содержания масел (и соответственно, с повышением содержания смолистых веществ). Однако формирующиеся при этом структуры не прочны и разрушаются при более высоких скоростях сдвига (6 c^{-1} , 20 c^{-1}), при которых вязкости исходного и состаренного битумов практически не различаются (табл. 4).

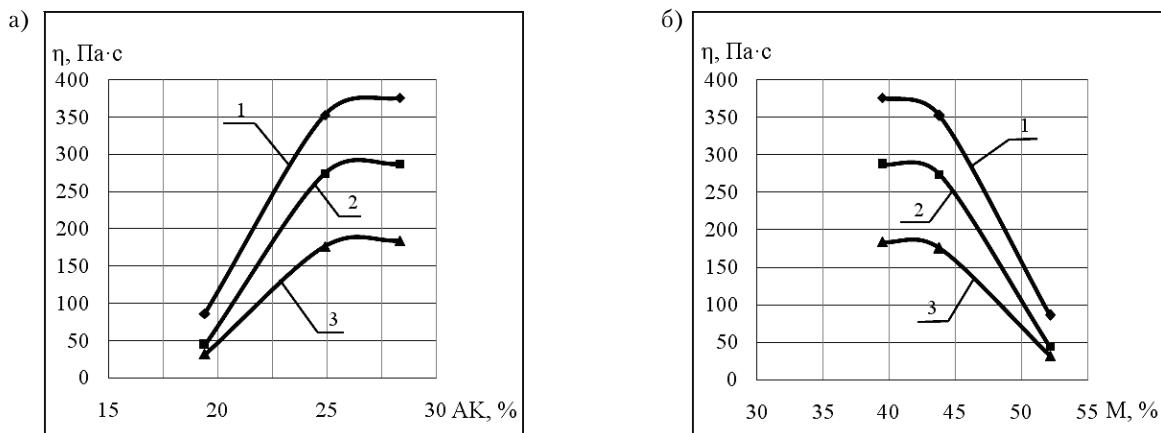


Рисунок 2 – Корреляция эффективной вязкости битумов при 80 °С (ТОС) с их групповым химическим составом: содержание асфальтенов, карбенов и карбоидов (а); содержание масел (б). Номера соответствуют следующим скоростям сдвига: 1 – 2,0 с⁻¹; 2 – 6,0 с⁻¹; 3 – 20 с⁻¹.

При ТОС для слаборазрушенной структуры (1bc) вязкость состаренных битумов практически линейно зависит от изменения концентраций асфальтенов, карбенов и карбоидов (АК) и масел (М):

$$\eta_{1bc} = 267,6 + 15,6 \cdot (AK - AK_u) \quad (3)$$

$$\eta_{1bc} = 267,6 + 10,6 \cdot (M_u - M) \quad (4)$$

Здесь индекс «u» относится к исходному битуму ($\eta_u = 267,6$ Па·с).

Аналогичные уравнения для приведенной вязкости $\eta_{1bc}^{np} = \frac{\eta_{1bc}}{\eta_u}$ (безразмерная величина):

$$\eta_{1bc}^{np} = 1,0 + 0,058(AK - AK_u) \quad (3a)$$

$$\eta_{1bc}^{np} = 1,0 + 0,040(M_u - M) \quad (4a)$$

Сравнение эксперимента с расчетом приведено в табл. 5.

Таблица 5 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений эффективной вязкости

Состаренный битум (ТОС)	η_{1bc}^{np} , при 80°C	
	эксперимент	расчет
5 ч	1,32	1,32
10 ч	1,53	1,51

При более высоких скоростях сдвига корреляции вязкости с содержанием асфальтенов, карбенов и карбоидов (АК) и масел (М) не линейны (рис. 2).

Найденные корреляции для ГХС и вязкости частично разрушенных структур битума (в ряду эффективных значений вязкости при $\dot{\gamma}$ от 0,556 с⁻¹ до 20 с⁻¹ равновесная степень разрушения структуры битума по П. А. Ребиндеру изменяется от близкой к нулю ($\dot{\gamma} = 0,556$ с⁻¹) до 22–30 % (для вязкости при $\dot{\gamma} = 6$ с⁻¹, ТОС) и 50–55 % (для вязкости при $\dot{\gamma} = 20$ с⁻¹, ТОС) [5]) и отсутствие достаточно простых корреляций η_0 , τ_t неразрушенных структур с ГХС позволяет сформулировать некоторые предположения относительно характера структур, формирующихся при старении битума.

Прежде всего, взаимосвязь структурообразования с ГХС битума вполне прогнозируема [10–12]. Но следует учитывать сложность и взаимосвязь протекающих процессов.

ТС протекает во всем объеме битума в бюксе. Расходование масел повышает концентрацию мицелл и усиливает силы межмолекулярного взаимодействия, что приводит к формированию коагуляционных структур в такой дисперсной системе. Отсюда повышенные значения η_0 и η_u и сравнительно легкое разрушение этой структуры при перемешивании (табл. 1).

ТОС протекает только в поверхностном слое, но при этом имеет место не просто рост концентрации асфальтенов, но и их частичное растворение в мальтенах с образованием полимерподобной системы, вязкоупругое поведение которой существенно отличается от такового для коагуляционных структур [13, с. 15–23]. Образуются более устойчивые структуры (табл. 3).

Что же касается отсутствия корреляций η_0 и τ неразрушенных структур с ГХС, то эта особенность битумов имеет ту же природу, что и отсутствие корреляций между η_0 и η_{1bc} (см. ранее сказанное). Пока можно лишь предположить, что в неразрушенных структурах битума имеют место немногочисленные химические связи, которые подвергаются механодеструкции при перемешивании. В пользу такого предположения свидетельствуют исследования проф. В. А. Золотарева по образованию свободных радикалов при деформировании битумов [2, с. 30–32, 119–123].

4. Связь вязкости битумов с молекулярной массой.

Битумы представляют собой сложные олигомер-полимерные системы коллоидного строения. Это позволяет их рассматривать в виде концентрированного полимерного раствора (АК) в мальтенах битума. Начальная вязкость таких растворов находится в степенной зависимости от концентрации (C) и молекулярной массы (M) полимера [7, с. 210]:

$$\eta_0 = K \cdot C^\alpha \cdot M^\beta, \quad (5)$$

где K , α и β – константы.

Предполагая K , C и α неизменными, а $\beta = 3,4$ [3, с. 211], запишем в логарифмической форме

$$\lg \eta_0 = \lg K_c + 3,4 \cdot \lg M, \quad (6)$$

где $\lg K_c = \lg(K \cdot C^\alpha)$.

Уравнение (6) позволяет связать вязкость исходного (η_u) и состаренного (η_{cm}) битумов с их молекулярными массами:

$$\lg\left(\frac{\eta_{ct}}{\eta_u}\right) = 3,4 \cdot \lg\left(\frac{M_{ct}}{M_u}\right) \quad (7)$$

В данном случае это не реальное изменение молекулярных масс, а эффективное, отражающее все структурные изменения (включая влияние мальтенов-растворителей, переплетение цепей и изменение характера межмолекулярных взаимодействий).

Результаты расчетов по уравнению (7) сведены в табл. 6.

Таблица 6 – Связь вязкости исследованных битумов с изменением эффективной молекулярной массы их полимерной составляющей

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{s}$ для битумов				M_{ct}/M_u для состаренных битумов		
	исходного	ТС в бюксе 180 °C/10 ч	ТОС в слое 2,5 мм		ТС в бюксе 180 °C/10 ч	ТОС в слое 2,5 мм	
			180 °C/5 ч	180 °C/10 ч		180 °C/5 ч	180 °C/10 ч
0,556	267,6	563,3	352,1	408,4	1,24	1,08	1,13
2,0	86,1	135,1	352,1	375,8	1,14	1,51	1,54
6,0	44,4	35,9	273,9	286,9	0,93	1,71	1,73
20,0	31,7	29,8	176,1	183,9	0,98	1,66	1,68

Как видно из приведенных в табл. 6 данных, на каждой ступени скорости вращения конуса выявляется своя структура, которую мы охарактеризовали ростом эффективной молекулярной массы полимерной составляющей битума. При этом рост эффективной молекулярной массы четко проявляется при ТОС и слабо – при ТС.

ВЫВОДЫ

1. При термическом и термоокислительном старении вязкость битумов возрастает, что четко проявляется в области низких и средних скоростей сдвига и практически не проявляется при разрушенной структуре.

2. Наиболее существенные и устойчивые структуры образуются при ТОС битумов.

3. Основная часть вязкостной кривой хорошо описывается уравнением Освальда-де Виля. Приведены параметры этого уравнения.

4. Показана корреляционная связь вязкости и группового химического состава исследованных битумов.

5. Рассчитано изменение эффективной молекулярной массы полимерной составляющей битума, приводящее к возрастанию его вязкости при старении. Этот процесс сопровождает, в основном, термоокислительное старение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Братчун, В. И. Технологическое старение дорожного нефтяного битума как двухфакторный процесс [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов и др. // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди : Зб. наук. праць / НУВГП. – Рівне, 2012. – Вип. 23. – С. 31–41.
2. Золотарев, В. А. Технологические, реологические и поверхностные свойства битумов. Избранные труды. Т. 1 [Текст] / В. А. Золотарев. – Санкт-Петербург : Славутич, 2012. – 148 с.
3. Чан, Нят Тан. Регулирование термоокислительной стабильности дорожных битумов и битумных материалов [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / Чан Нят Тан. – Москва, 2010. – 121 с.
4. Руденская, И. М. Реологические свойства битумов [Текст] / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – М. : Высш. школа, 1967. – 118 с.
5. Стукалов, А. А. Эффективная вязкость, как один из критериев оценки старения дорожных битумов [Текст] / Матеріали всеукраїнської інтернет-конференції молодих учених і студентів «Проблеми сучасного будівництва», 21–22 листопада / Редакційна колегія: В. О. Онищенко (головний редактор) та ін. ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Полтавський нац. техн. університет імені Юрія Кондратюка. – Полтава : ПолтНТУ, 2012. – С. 232–235.
6. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / Г. Шрамм ; Пер. с англ. И. А. Лавыгина, Под ред. В. Г. Куличихина. – М. : КолосС, 2003. – 312 с.
7. Виноградов, Г. В. Реология полимеров [Текст] / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 438 с.
8. Малкин, А. Я. Реология: концепции, методы, приложения [Текст] : пер. с англ. / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб. : Профессия, 2007. – 560 с.
9. Москалёва, К. М. Оценка структурообразующей роли компонентов полиминеральных смесей как неньютоновских жидкостей по разностям логарифмических функций вязкости [Текст] / К. М. Москалёва, Т. В. Ляшенко, В. А. Вознесенский // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітетури. – Макіївка, 2012-1(93) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 3–12.
10. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
11. Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / С. К. Илиополов, И. В. Мардиролосова, Е. В. Углова, О. К. Безродный. – Ростов-на-Дону : ООО «Офсет», 2003. – 428 с.
12. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов. – Макіївка : ДонНАБА, 2011. – 336 с.
13. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. – Х. : Вища школа, 1977. – 116 с.

Получено 10.12.2012

В. І. БРАТЧУН ^a, М. К. ПАКТЕР ^a, А. А. СТУКАЛОВ ^a, В. Л. БЕСПАЛОВ ^a,
О. М. НАРИЖНА ^b

ОСОБЛИВОСТІ РЕОЛОГІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ЗІСТАРЕНИХ БІТУМІВ

^a Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ^b ДП «Український
державний науково-дослідний інститут пластичних мас»

Розглянуто вплив технологічного старіння бітуму БНД 40/60 на його реологічну поведінку. Старіння виконано при 180 °C без доступу (термостатування) і з доступом повітря (термоокисне старіння). Визначення в'язкості виконано на ротаційному віскозиметрі «Конус-плита» – «Реотест 2.1» при 80 °C в діапазоні швидкостей зсуву 0,556...4 860 с⁻¹. Вихідний і зістарений бітум ведуть себе, як неньютонівські в'язкопластичні системи. Наведено значення межі текучості і в'язкості незруйнованої структури зістарених бітумів і параметри рівняння Освальда-де Віля, що описують ефективну в'язкість бітумів у діапазоні швидкостей зсуву 6...1 620 с⁻¹ з високим коефіцієнтом кореляції – більше 0,98. Розглянуті структуроутворення зростом ефективної молекулярної маси при старінні.
технологічне старіння нафтового дорожнього бітуму, рівняння Освальда-де Віля, рівняння кореляції

VALERY BRATCHUN ^a, MIXAIL PAKTER ^a, ALEKSANDR STUKALOV ^a,
VITALY BESPALOV ^a, OLGA NARYGNAYA ^b

FEATURES OF RHEOLOGICAL CONDUCT OF THE BITUMEN MADE OLD

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b State enterprise
«Ukrainian State Research Studies Institute of Plastic mass»

Influence of technological senescence of bitumen of BND 40/60 has been considered on his rheological conduct. A senescence has been carried out at 180 °S without access (thermostatting) and with access of air (thermal and oxidant senescence). Measuring of viscosity has been carried out on a rotary viscometer-stirrer «cone-flag» – «Reotest 2.1» at 80 °C in the range of speeds of change of 0,556...4 860 c⁻¹. Initial and made old bitumen behave as non-newtonian viscously-plastic systems. The values of limit of fluidity and viscosity of the unblasted structure, bitumen made old and parameters of equalization Ostwald-de to Vale, describing effective viscosity of bitumen in the range of speeds of change of 6...1 620 c⁻¹ with the high coefficient of correlation – more than 0,98 have been resulted. Correlations of rheological indexes have been considered between itself, with group chemical composition of bitumen, and also intercommunication of gelation with growth of effective molecular mass at a senescence.

technological senescence of oil travelling bitumen, equalization Oswald-de to Vale, equalization of correlation

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

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

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.

Беспалов Виталий Леонидович – 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.

Нарижна Ольга Миколаївна – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, зав. відділом фізико-хімічних, фізико-механічних досліджень, метрології та вимірювальної техніки Українського державного науково-дослідного інституту пластичних мас. Наукові інтереси: фізико-хімічні й аналітичні дослідження синтетичних смол і полімерних матеріалів.

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

Стукалов Александр Анатольевич – аспирант, ассистент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модификации органических вяжущих.

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.

Нарижная Ольга Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник зав. отделом физико-химических, физико-механических исследований, метрологии и измерительной техники Украинского государственного научно-исследовательского института пластических масс. Научные интересы: физико-химические и аналитические исследования синтетических смол и полимерных материалов.

Valery Bratchun – 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; elaboration of effective technologies of processing of man-triggered raw material in to the components of compositional materials.

Mikhail Pakter – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of effective technologies of processing of man-triggered raw material in the components of materials of compositions.

Aleksandr Stukalov – 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.

Vitaly Bespalov – 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.

Olga Narygnaya – candidate of chemical sciences, senior research worker, the Head of the Physical and Chemical, Physical and Mechanical Researches, Metrology and Measuring Technique Department, Ukrainian State Research Studies Institute of Plastic mass. Scientific interests: physical and chemical and analytical researches of synthetic resins and polymeric materials.

УДК 666.92:517.9

Т. В. ЛЯШЕНКО, С. А. КРЮКОВСКАЯ

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРИ ОПТИМИЗАЦИИ ФИБРОПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ НАЛИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛОВ

Рассматриваются реометрические характеристики фиброармированных полимерцементных технологических смесей для наливных покрытий полов. Это числовые характеристики кривых вязкости и параметры уравнения Освальда-де-Виля, которые целесообразно использовать в качестве критериев при разработке оптимальных композиций. Необходимые для этого многофакторные ЭС-модели зависимостей критериев от параметров состава получены по результатам спланированного эксперимента. Отмечаются выявленные с помощью моделей особенности влияния компонентов, включая диспергируемый полимер с функциями вяжущего и суперпластификатора, на характеристики реологического поведения смесей. Показаны компромиссно оптимальные рецептурные решения для разных требований к технологии и эксплуатации.

сuspension, кривая вязкости, модель Освальда-де-Виля, диспергируемый полимер, полипропиленовая фибра, метилцеллюлоза, экспериментально-статистическая модель, компромиссный оптимум

ВВЕДЕНИЕ

Сухие смеси для устройства полов должны отвечать комплексу достаточно высоких технологических и эксплуатационных требований [1–3] и поэтому относительно дороги. Перспективы производства и применения этого класса материалов связаны с возможностями экономии ресурсов и применения новых компонентов для придания специальных свойств.

В качестве основы смесей для наливных покрытий полов исследовались [4–5] фиброармированные полимерцементные композиции с диспергируемым полимером Виннапас «нового поколения», соединяющим функции связующего и суперпластификатора. Фирма-производитель WACKER POLYMERS [6] рекомендует это полимерное вяжущее, VINNAPAS® 5014 F (F – от *Flow, класс продуктов с высокой растекаемостью без разжижителей*), в том числе для машинной технологии подачи и наливики раствора.

Помимо Виннапаса (образующего с цементом «идеальные» вяжущие системы с улучшенными технологическими характеристиками, водоудерживающей способностью, адгезией, прочностью), в исследовании выделены неоднозначно влияющие на свойства композиций эфиры целлюлозы (необходимые для обеспечения водоудержания и снижения седimentации), а также полимерные волокна (вводимые для уменьшения усадочных деформаций, повышения прочности, трещиностойкости и износостойкости).

Влияние этих компонентов на характеристики технологической смеси, физико-механические свойства затвердевшего раствора и связи между свойствами (критериями Y) описано экспериментально-статистическими (ЭС) моделями зависимостей Y от вектора x нормализованных параметров состава ($|x_i| \leq 1$) и проанализировано [4–5] с помощью вычислительных экспериментов. Поскольку введение фибры, направленное на улучшение работы затвердевшего материала, может в то же время препятствовать этому улучшению, ухудшая удобоукладываемость и другие свойства жидкой смеси, для ряда условий технологии и эксплуатации с помощью ЭС-моделей были определены оптимальные компромиссные рецептурные решения.

В соответствии с назначением смесей особое внимание было уделено критериям их реологического поведения, поскольку с ним связана, во-первых, технология приготовления и нанесения раствора, во-вторых – структура и свойства затвердевшего материала. Поэтому целесообразно (как показано, в частности, в работах [7–8] и косвенно декларировалось комитетом RILEM 222-SCF «*Simulation of fresh concrete flow*»), чтобы среди этих критериев были характеристики состояния структурированной жидкости, определяемые в прямых реологических измерениях.

В данной работе представлен расширенный ряд таких критериев, их зависимости от рецептуры, а также результаты решения с участием этих критериев задач многокритериальной оптимизации композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, АНАЛИЗ

В эксперименте, при постоянном количестве цемента и песка (соответственно 39 и 57 массовых частей в 100 м. ч. сухой смеси), варьировались четыре фактора – параметры состава:

X_1 – количество VINNAPAS® 5014 F ($V\%$ от массы цемента) в интервале 2,3–5,5; пересчет дозировки V в проценты от массы сухой смеси дает диапазон 0,9–2,1 %, накрывающий интервал дозировок (1–2 %), рекомендуемый производителем;

X_2 – молекулярная масса метилцеллюлозы, MMC (мПа·с, по вязкости водного раствора), на уровнях 300, 1 500 и 3 000;

X_3 – дозировка метилцеллюлозы, MC , от 0,1 до 0,4 % (от массы цемента);

X_4 – содержание полипропиленовой фибры длиной 3 мм, F в диапазоне 0,2–1,0 % (от массы цемента).

Эксперимент выполнен по 4-факторному плану 2-го порядка, в соответствии с которым определялись свойства 18 композиций. Прежде всего, подбиралось количество воды, обеспечивающее заданную растекаемость технологической смеси – 180 мм (согласно ДСТУ Б В.2.7-126:2006), которое для этих композиций оказалось в диапазоне 14–27 м. ч. на 100 сухой смеси.

Для каждой из 18 суспензий на ротационном вискозиметре (с коаксиальными цилиндрами) определена эффективная вязкость η_y (Па·с) в диапазоне скорости сдвига $\gamma' = 0,066–134,5 \text{ c}^{-1}$. На рис. 1 показаны данные, представляющие одну из 18 кривых вязкости – для композиции в центре эксперимента, при центральных значениях всех четырех факторов.

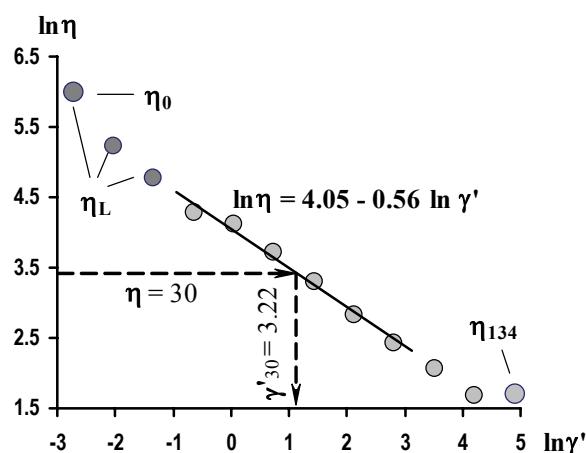


Рисунок 1 – Точки кривой вязкости для смеси в центре эксперимента.

Те или иные числовые характеристики кривых вязкости могут использоваться как зависящие от состава x реометрические критерии. Это, в частности, показанные на рис. 1 вязкости: η_0 – при минимальной γ' (0,066), η_L – средняя для 3 нижних скоростей, η_{134} – при $\gamma' = 134,5$, возможно, близкая к вязкости жидкости с предельно разрушенной структурой [9]. Кроме того, таким критерием может быть эффективная вязкость η_y при любой заданной условиями технологии скорости сдвига или скорость γ'_y , обеспечивающая требуемую вязкость. Последние две характеристики могут быть определены при наличии подходящего реологического уравнения. В диапазоне средних скоростей (0,52–16,81) кривые вязкости для каждой смеси адекватно описаны (средняя ошибка неадекватности около 10 %)

уравнением (1) Освальда-де-Виля [10, 11], где коэффициент K равен эффективной вязкости η_1 (при $\gamma' = 1$), и $m < 0$ характеризует [12–13] темп разрушения структурированной жидкости (чем больше $|m|$, тем менее устойчива структура).

$$\eta_\gamma = K \cdot (\gamma')^m, \ln \eta_\gamma(x) = \ln K(x) + m(x) \cdot \ln \gamma'. \quad (1-2)$$

Параметры тех или иных реологических уравнений, в частности, K и m в (1), характеризующие конкретную дисперсную систему с жидкой дисперсионной средой (смесь фиксированного состава), относят к так называемым «константам» физических моделей. В то же время значения этих, как и выше названных, критериев реологического поведения технологической смеси зависят от ее состава, что отражено в логарифмической форме (2) уравнения (1).

С помощью ЭС-моделей «константы» могут быть описаны как функции состава и проанализированы с помощью вычислительных экспериментов на рецептурных полях этих критериев [13]. Подобное объединение моделей разной природы [14–15], «квази-фундаментальных» и экспериментально-статистических, может служить мостом между общими закономерностями и конкретными технологическими условиями при разработке конкретных материалов.

Так уравнение (2) с $K(x)$ и $m(x)$ в виде ЭС-моделей дает возможность оценить эффективную вязкость любой технологической смеси в исследуемой области составов при любой скорости сдвига в пределах аппроксимации степенным законом Освальда-де-Виля. Более того, оно позволяет решить обратные задачи – для любой смеси определить скорость сдвига, при которой будет обеспечена требуемая вязкость.

Значения K и m в аппроксимации (1) для 18 композиций позволили описать зависимости $K(x)$ и $m(x)$ в (2) нелинейными ЭС-моделями. Такая модель (3) для $K = \eta_1$ (со значимыми эффектами при ошибке эксперимента 11 % – ошибке оценки K) приведена в структурированной форме уравнение (3) с пояснениями физического смысла эффектов в блоках модели.

$$\ln \eta_1 = 4.06 + 0.70x_1 - 0.41x_1^2 - 0.09x_2 - 0.20x_2^2 \pm 0 x_2x_3 + 0.13x_3 \pm 0 x_3^2 + 0.17x_4 \pm 0 x_4^2 + 0.25x_1x_2 - 0.05x_1x_3 + 0.11x_1x_4 \pm 0 x_2x_4 - 0.16x_3x_4 \quad (3)$$

Для темпа разрушения получена модель (4) (со значимыми эффектами при ошибке 5 %).

$$m = 0.555 + 0.036x_1 \pm 0 x_1^2 \pm 0 x_2 \pm 0 x_2^2 \pm 0 x_2x_3 \pm 0 x_3 \pm 0 x_3^2 + 0.034x_4 - 0.038x_4^2 + 0.044x_1x_2 - 0.022x_1x_3 \pm 0 x_1x_4 \pm 0 x_2x_4 - 0.019x_3x_4 \quad (4)$$

Рецептурное поле вязкости η_1 , описанное уравнением (3), имеет минимальный уровень $\eta_{1,\min} = \exp(2,387) = 10,9$ (при $x_1 = x_3 = x_4 = +1, x_2 = 0,87$) и максимум $\eta_{1,\max} = 156,6$ Па·с ($x_1 = x_2 = x_4 = +1, x_3 = -1$). Влияние на эту характеристику отдельных параметров смеси отражают показанные на рис. 3 однофакторные локальные поля $\ln \eta_1(x_i)$ – в зонах указанных выше экстремумов.

Данные о других реометрических характеристиках, о водопотребности, а также о прочности при сжатии и изгибе через 3 и 28 суток твердения ($R_{c3}, R_{b3}, R_{c28}, R_{b28}$), динамическом модуле упругости (E) и других свойствах для каждой из 18 композиций позволили описать рецептурные поля этих критериев качества материала ЭС-моделями, аналогичными (3–4).

Реологические свойства дисперсных систем [9, 11], характеризующие формирующиеся структуры композитов в начале «рождения», в то же время определяют надежность технологии и затраты энергии. С учетом этого проанализировано влияние управляемых параметров смеси на рассматриваемые реометрические критерии.

Модель (3) и кривые на рис. 2 показывают, что количество «вязкого – суперпластификатора» более чем другие факторы увеличивает $K = \eta_1$. То же относится и к содержанию фибры в случае достаточно вязких смесей. Факторы метилцеллюлозы значимо изменяют степень влияния V и F , причем молекулярная масса и дозировка в противоположных направлениях; изменяется и характер

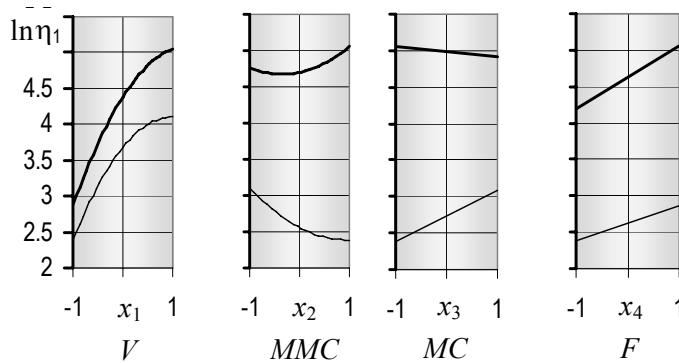


Рисунок 2 – Влияние состава смеси на вязкость η_1 в зонах минимума и максимума.

влияния. Это видно на рис. 3, где показаны зависимости η_1 от V и F при верхнем содержании «низкомолекулярной» метилцеллюлозы ($x_2 = -1$, $x_3 = +1$) и при нижней дозировке МС и верхнем уровне молекулярной массы ($x_2 = +1$, $x_3 = -1$).

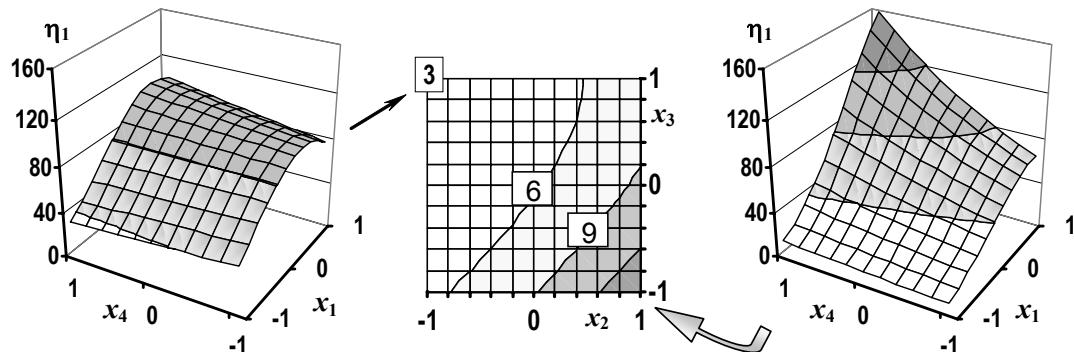


Рисунок 3 – Локальные поля и относительный перепад η_1 (x_1, x_4) за счет V и F на квадрате $\{x_2, x_3\}$ – для разных MMC и MC. for various MMC and MC – on $\{x_2, x_3\}$ -square.

Влияние Виннапас наиболее весомо и для других реометрических характеристик: тесно коррелированных η_1 и η_L , η_{134} , m , γ'_{20} , γ'_{30} . Для этих критерiev можно отметить следующее:

- $m|_{\min} = 0,42$, $m|_{\max} = 0,73$, рост $m|$ (а следовательно, большее падение η_r) с увеличением F до 0,85–0,90 %, неоднозначное влияние метилцеллюлозы;
- $\eta_{0,\min} = 99,6$, $\eta_{L,\min} = 63,8$, $\eta_{0,\max} = 927$, $\eta_{L,\max} = 619$ Па·с, неоднозначное влияние MMC и MC, заметное увеличение η_L с увеличением F в зоне максимума;
- при высокой скорости сдвига дозировка MC не оказывает влияние на вязкость смеси, в частности на η_{134} , которая заметно падает при увеличении молекулярной массы; в вязких смесях снижению вязкости при повышенных γ' может способствовать увеличение содержания фибры;
- увеличение дозировки фибры в исследованном диапазоне практически не требует увеличения скорости при необходимости обеспечить достаточно низкие вязкости (20–30 Па·с); при этом незначительный вклад в снижение скоростей вносит увеличение молекулярной массы метилцеллюлозы.

Как подтверждает анализ индивидуального и совместного влияния компонентов на прочность при сжатии и изгибе после 3 и 28 суток твердения [4, 5], наиболее «мощные» факторы V и F повышают и прочность, и вязкость. Поэтому для определения «лучших» из композиций, отвечающих конкретным требованиям технологии и эксплуатации, приходится находить компромисс между минимумом тех или иных реологических критерiev и максимумом прочности.

КОМПРОМИССНО ОПТИМАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Для решения трех представленных ниже задач многокритериальной оптимизации использован алгоритм итерационного случайного сканирования рецептурных полей свойств [16]. Версии алгоритма, наиболее полно описанного в работах [17–19], позволяют находить допустимые, оптимальные и компромиссно оптимальные рецептурно-технологические решения многомерных задач и были

применены при разработке композиций разной природы и назначения, включая сухие смеси для покрытий полов [20].

Суть алгоритма состоит в следующем. На каждой итерации в области поиска генерируется N (как правило, 10 000) равномерно распределенных случайных вариантов рецептуры, задаваемых нормализованными переменными x_i . На начальной итерации область поиска – вся исследуемая факторная область, полных рецептурных полей $Y(\mathbf{x})$ специфицируемых критериев-ограничений и критериев оптимальности, описанных ЭС-моделями. По моделям рассчитываются значения критериев в N случайных точках \mathbf{x} многомерного факторного куба, а также в его вершинах. Удаляются точки (рецептурные комбинации), не обеспечивающие нормативных ограничений. Далее область оставшихся, допустимых решений сжимается за счет пошагового приближения ее границ к индивидуальным оптимумам критериев оптимальности поочередно. В результате сужаются диапазоны компромисса, до тех пор пока в них не остается лишь несколько точек. Уменьшенное более чем на 2–3 порядка множество вариантов является базовым для следующей итерации. Для «компенсации» возможных потерь решений в промежутках между случайными точками полученная область несколько расширяется (по каждому x_i). В расширенной гиперпризме вновь генерируется 10 000 рецептурных вариантов и выполняется следующая итерация. Приведенные ниже компромиссно оптимальные решения каждой из трех задач были найдены за 2 итерации.

В задаче «А», записанной в виде условия (5), следовало максимизировать раннюю прочность раствора при изгибе $R_{b3}(\mathbf{x})$ и минимизировать вязкость смеси при самой низкой скорости сдвига (\mathbf{x}). При этом должны быть выполнены требования по прочности в 28 суток и вязкости при средних скоростях сдвига.

$$\eta_0 \rightarrow \min, R_{b3} \rightarrow \max, R_{b28} \geq 6, R_{c28} \geq 35 \text{ МПа}, 30 \leq \eta_1 \leq 90 \text{ Па}\cdot\text{s}. \quad (5)$$

В данной задаче получены следующие результаты:

- дозировка Виннапас $V = 3,0\%$ (по массе цемента, $x_1 = 0,56$);
- молекулярная масса метилцеллюлозы $MMC = 3\,000$ ($x_2 = +1$);
- дозировка метилцеллюлозы $MC = 0,4\%$ ($x_3 = +1$);
- количество фибры $F = 1\%$ ($x_4 = +1$);

В пересчете на сухую смесь дозировки составляют: 1,2 % Виннапас, 0,15 % метилцеллюлозы и 0,4 % фибры.

Это низковязкая композиция: средняя эффективная вязкость при низких скоростях сдвига при скорости $1 \text{ с}^{-1} - 37 \text{ Па}\cdot\text{s}$; обеспечивает прочность при изгибе через 3 суток 3,8 МПа, через 28 суток – 6,6 МПа, прочность при сжатии через 28 суток 51,7 МПа, адгезионная прочность 1,8 МПа, динамический модуль упругости $E = 20,7 \text{ ГПа}$.

В задаче «Б» (6) требовалась большая прочность и не столь низкая вязкость.

$$\eta_0 \rightarrow \min, R_{b3} \rightarrow \max, R_{b28} \geq 6,5, R_{c28} \geq 40 \text{ МПа}, 60 \leq \eta_1 \leq 150 \text{ Па}\cdot\text{s}. \quad (6)$$

Поиск компромисса привел к решению с верхними значениями всех факторов ($x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = +1$): $V = 5,5\%$, $MMC = 3\,000$, $MC = 0,4\%$, $F = 1\%$. Значения критериев следующие: $R_{b3} = 4,0$, $R_{b28} = 6,9$, $R_{c28} = 55,5 \text{ МПа}$, $\eta_0 = 600$, $\eta_1 = 134 \text{ Па}\cdot\text{s}$. Это «средневязкая» композиция повышенной прочности (вязкость η_L при низких скоростях в среднем 460 $\text{Pa}\cdot\text{s}$), отличающаяся от состава «А» содержанием VINNAPAS® 5014 F (2,1 % по массе сухой смеси); адгезия не менее 2 МПа, $E = 21 \text{ ГПа}$.

Задача «В» (7) отличается по постановке от «А» и «Б» прежде всего первым критерием оптимальности. Это скорость сдвига, обеспечивающая требуемую технологией вязкость смеси. Минимизация γ'_η дает возможность потребителю экономить энергию – за счет перемешивания технологической смеси на более низких скоростях. Решены 2 варианта задачи – при $\eta_y = 20$ и 30 $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

$$\gamma'_\eta \rightarrow \min, R_{b3} \rightarrow \max; R_{b28} \geq 6, R_{c28} \geq 35 \text{ МПа} \quad (7)$$

Однаковый для обеих вязкостей компромиссно оптимальный состав отличается от составов «А» и «Б» содержанием VINNAPAS® 5014 F: $x_1 = 1$, $V = 2,3\%$ (по массе цемента), или 0,9 % в пересчете на сухую смесь. Это существенно ниже рекомендованной производителем средней дозировки – 1,5 % и на 0,1 % меньше нижней границы рекомендованного диапазона и таким образом ведет к снижению стоимости смеси.

Эта «легко текущая» композиция (средняя вязкость при низких скоростях менее 100, при скорости 1 с^{-1} менее 20 $\text{Pa}\cdot\text{s}$) обеспечивает вязкость 20 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ при $\gamma' = 0,78 \text{ с}^{-1}$, 30 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ при $\gamma' = 0,34 \text{ с}^{-1}$. После 3-х суток твердения имеет прочность при изгибе 3,4 МПа; через 28 суток прочность при изгибе 6,5, при сжатии 53,5 МПа, адгезионная прочность 1,7 МПа, $E = 19,2 \text{ ГПа}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние состава фиброполимерцементных смесей на кривые их вязкости с помощью экспериментально-статистических моделей и их инкорпорации в реологическое уравнение. Существенное влияние фибры и диспергируемого полимера, обладающего свойствами вяжущего и сильного пластификатора, заметно меняется в зависимости от количества и молекулярной массы метилцеллюлозы. С помощью итерационного случайного сканирования рецептурных полей найдены составы, обеспечивающие оптимальный компромисс между минимумами реологических критериев и максимальной ранней прочностью раствора, при выполнении требований к другим характеристикам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухие строительные смеси [Текст] / Е. К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд и др. – Киев : Техніка, 2000. – 225 с.
2. Соха, В. Г. Фіброполімерцементні суміші для улаштування високоміцних покрівель промислових підлог [Текст] : автореф. дис. ... к. т. н. : 05.23.05 / В. Г. Соха, ОДАБА. – Одеса, 2005. – 20 с.
3. Рунова, Р. Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів [Текст] / Р. Ф. Рунова, Ю. Л. Носовський. – Київ : КНУБіА, 2007. – 256 с.
4. Реологические характеристики и механические свойства полимерцементных растворов с полипропиленовой фиброй и VINNAPAS® 5014 F [Текст] / В. Г. Соха, Е. К. Карапузов, Т. В. Ляшенко, С. А. Крюковская // Строительные материалы и изделия. – 2012. – № 4. – С. 24–29.
5. Lyashenko, T. Modelling the influence of composition on rheological parameters and mechanical properties of fibre reinforced polymer-cement mortars [Текст] / T. Lyashenko, S. Kryukovskaya // Brittle Matrix Composites 10 / AM Brandt, J Olek, MA Glinicke & CKY Leung (Eds.). – Cambridge : Woodhead Publ. Ltd. ; Warsaw : IFTR, 2012. – P. 169–178.
6. Product Overview 2010/2011. Polymer Binders for the Greater China Construction Industry. Creating tomorrow's solutions [Текст] / Wacker Chemicals (China) Co., ltd. – Shanghai, 2010. – 20 p.
7. Wallevik, O. H. Rheology – a new dimension in concrete technology [Текст] / O. H. Wallevik // Proceedings 16th Ibausil, International Conference on Building Materials (Internationale Baustofftagung), Weimar, Germany / Ed. H. B. Fischer, F. A. Finger ; Institut für Baustoffkunde. – Weimar : Bauhaus – Universitat, 2006. – P. 2–1417–2–1430.
8. Rheology of fiber-reinforced cement systems using a custom built rheometer [Текст] / K. Kuder, N. Ozyurt, E. Mu, S. Shah // Brittle Matrix Composites 8 / AM Brandt, VC Li & IH Marshall (Eds.). – Cambridge : Woodhead Publ. Ltd. ; Warsaw : ZTUREK RSI, 2006. – P. 431–439.
9. Урьев, Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов [Текст] / Н. Б. Урьев, Я. П. Иванов. – София : БАН, 1991. – 210 с.
10. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / Г. Шрамм. – М. : КолосС, 2003. – 311 с.
11. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов. – Макіївка : ДонНАБА, 2006. – 303 с.
12. Transformation of viscosity function in mixture space of polymer containing composition [Текст] / V. Voznesensky, T. Lyashenko, O. Lapina, E. Karapuzov // Proceedings of the 8th International Conference on Mechanics and Technology of Composite Materials, Sofia, Bulgaria, September 29 – October 2, 1997 / Member of the International Scientific Committee. – Sofia : Bulgarian Academy of Sciences, 1997. – P. 76–77.
13. Ляшенко, Т. В. Методы компьютерного материаловедения при анализе взаимосвязи реологических показателей композиций [Текст] / Т. В. Ляшенко, В. А. Вознесенский // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська держ. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2001. – Вип. 2001-1(26) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 67–74.
14. Вознесенский, В. А. Проблема построения комплексов математических моделей различной генерации для оптимизации высококачественных материалов в компьютерном материаловедении [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко // Рациональный эксперимент в материаловедении : Материалы к 39-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК'39. Одесса, 26–27 апреля 2000 / Гл. ред. В. А. Вознесенский ; Одесская гос. академия строительства и архитектуры. – Одесса : Астропринт, 2000. – С. 5–7.
15. Вознесенский, В. А. ЭС-модели «КОНСТАНТ» квазифундаментальных моделей в компьютерном строительном материаловедении [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, 2007. – Вип. 42. – С. 39–45.

Получено 12.12.2012

Т. В. ЛЯШЕНКО, С. А. КРЮКОВСЬКА

РЕОЛОГІЧНІ КРИТЕРІЇ ПРИ ОПТИМІЗАЦІЇ ФІБРОПОЛІМЕРЦЕМЕНТНИХ
КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ НАЛИВНИХ ПОКРИТТІВ ПІДЛОГ

Одеська державна академія будівництва та архітектури

Розглядаються реометричні характеристики фіброармованих полімерцементних технологічних сумішей для наливних покривів підлог. Це числові характеристики кривих в'язкості і параметри рівняння Освальда-де-Віля, які доцільно використовувати як критерії при розробці оптимальних композицій. Необхідні для цього багатофакторні ЕС-моделі залежностей критеріїв від параметрів складу отримані за результатами спланованого експерименту. Наголошуються виявлені за допомогою моделей особливості впливу компонентів, включаючи диспергований полімер з функціями в'язучого та суперпластифікатора, на характеристики реологічної поведінки суміші. Показані компромісно оптимальні рецептурні рішення для різних вимог до технології і експлуатації.

сuspензія, крива в'язкості, модель Освальда-де-Віля, диспергований полімер, поліпропіленова фібра, метилцелюлоза, експериментально-статистична модель, компромісний оптимум

TATIANA LYASHENKO, SVETLANA KRYUKOVSKAYA

RHEOLOGICAL CRITERIA WHEN OPTIMISING FIBRE REINFORCED
POLYMER-CEMENT COMPOSITIONS FOR SELF-LEVELLING FLOORING

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Rheometrical characteristics of fibre reinforced polymer-cement technological mixes for self-levelling flooring are considered. These are the numerical characteristics of viscosity curves and parameters of Oswald-de to Vale equation, which would be reasonable to be used as criteria when developing optimal compositions. Multi-factor ES-models of criteria dependences on composition parameters have been obtained on results of the designed experiment. The specific features of the influence of mix components, including dispersible polymer with properties of binder and superplasticiser, on characteristics of rheological behaviour of the mixes, revealed with the help of the models are noted. Optimal compromise prescriptions for various technological and operational requirements are shown.

suspension, viscosity curve, Oswald-de to Vale model, dispersible polymer, polypropylene fibre, methylcellulose, experimental-statistical model, compromise optimum

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

Крюковська Світлана Андріївна – магістр, асистент кафедри міського будівництва та господарства Одесської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: сухі будівельні суміші, експериментально-статистичне моделювання.

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

Крюковская Светлана Андреевна – магистр, ассистент кафедры городского строительства и хозяйства Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: сухие строительные смеси, экспериментально-статистическое моделирование.

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

Svetlana Kryukovskaya – MSc., assistant, Municipal Building and Facilities Department, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: dry building mixes, experimental-statistical modelling.

УДК 678.686.066.011:539.538

В. В. ЗОЛОТАРЕВА^а, Т. И. ГРИГОРЕНКО^б, Ю. С. КОЧЕРГИН^а, Е. Э. САМОЙЛОВА^{б,с}

^а Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, ^б ГП «Украинский научно-исследовательский институт пластических масс», ^с Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИЗНОС ЭПОКСИДНЫХ И ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исследовано влияние мелкодисперсных наполнителей на износ эпоксидных полимеров на основе базовой диановой смолы ЭД-20 и продукта ее реакции этерификации с жидким карбоксилатным каучуком, представляющим собой сополимер олигобутадиена с акрилонитрилом. Установлено, что наполнение приводит к снижению износостойкости эпоксидных композиционных материалов. Величина эффекта зависит от твердости наполнителя, химической природы отвердителя и режима отверждения композиции. Наименьшее снижение износостойкости имеет место при использовании в качестве наполнителей микробарита и оксида алюминия, а в качестве отвердителей – тетраэтиленпентамина, полиоксипропилендиамина и полиоксипропилентриамина. Введение наполнителей обеспечивает увеличение динамического модуля упругости, плотности физической сетки и температур, характеризующих переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Выявлено отсутствие четкой корреляции между величиной износа и параметрами, определяющими статические и динамические механические свойства композиций. Показано, что наличие в составе наполненной эпоксидной композиции каучука позволяет существенно повысить ее износостойкость.

износ, износостойкость, эпоксидный полимер, жидкий карбоксилатный каучук, мелкодисперсный наполнитель, деформационно-прочностные и релаксационные свойства, температурные переходы

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Среди материалов, обеспечивающих повышение износостойкости, все более заметную роль играют полимеры и композиционные материалы на их основе, в частности композиты на основе эпоксидных смол (ЭС), что обусловлено их высокими физико-механическими и адгезионными свойствами и достаточно хорошими трибологическими характеристиками. Для повышения статической и динамической прочности, деформационной способности, ударо- и вибростойкости все шире используют модификацию эпоксидных полимеров (ЭП) жидкими каучуками, представляющими собой карбоксильные бутадиеновые олигомеры [1–3]. Эффективным способом повышения физико-механических свойств эпоксидных полимеров является введение в них мелкодисперсных наполнителей с размерами частиц от 1 до 100 мкм [4–11].

Целью исследования является изучение влияния мелкодисперсных наполнителей на износ композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров, модифицированных карбоксильными олигобутадиеновыми каучуками, и установление взаимосвязи трибологических характеристик наполненных полимеров с их статическими и динамическими механическими свойствами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве эпоксидной смолы для исследования была использована промышленная диановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 370, содержанием эпоксидных групп 21,4. В качестве жидкого каучука использовали карбоксилированный сополимер олигобутадиена с акрилонитрилом СКН-30КТР с молекулярной массой 3 200, концентрацией карбоксильных групп 2,97 %, содержанием акрилонитрила 27,3 %).

© В. В. Золотарева, Т. И. Григоренко, Ю. С. Кочергин, Е. Э. Самойлова, 2013

В качестве отвердителей эпоксидных смол использовали диэтилентриамин (ДЭТА), тетраэтиленпентамин (ТЭПА), моноцианэтилированный диэтилентриамин марки УП-0633М, аминометилфенол УП-583Д, полиоксипропилендиамин марки Д-230 и полиоксипропилентриамин марки Т-403.

Наполнителями служили кварц пылевидный марки КП-3, двуокись титана пигментированная марки РО-2, молотый карбонат кальция марки Омиакарб-5А, графит литьевой скрытокристаллический ГЛС-3, порошок железный, оксид хрома, оксид алюминия и микробарит.

Отверждение композиций вели по следующим режимам:

- холодное отверждение: $(20 \pm 2)^\circ\text{C} / 240$ ч (режим I)
- отверждение с термообработкой: $(20 \pm 2)^\circ\text{C} / 24$ ч + $120^\circ\text{C} / 3$ ч (режим II).

Показатель истирания (J) определяли по ГОСТ 11012 на машине типа APGI (Германия). Сущность метода заключается в определении уменьшения объема образца в кубических миллиметрах в результате истирания (износа) на 1 м пути истирания шлифовальной шкуркой. Нагрузка на образец составляла 1 кг, длина пути истирания образца 10 м (25 оборотов цилиндра машины). Прочность при сжатии ($\sigma_{cж}$) определяли по ГОСТ 4651. Разрушающее напряжение σ_p и деформацию при разрыве (ε_p) измеряли на приборе типа Поляни с жестким динамометром и автоматической регистрацией измеряемых величин [12] при скорости растяжения $3,83 \cdot 10^{-5}$ м/с. Модуль упругости (E) рассчитывали по наклону начального участка кривой $\sigma - \varepsilon$. Объекты исследования представляли собой пленки толщиной 100–150 мкм.

Помимо пленочных, испытывали блочные образцы стандартных размеров ГОСТ 11262-80 (тип 2) на испытательной машине VTS (ФРГ) при скорости растяжения 10 мм/мин.

Динамические механические характеристики (динамический модуль упругости E' , модуль потерь E'' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$) измеряли на установке DMA 983 термоаналитического комплекса DuPont 9900.

Адгезионную прочность при сдвиге (τ_p) определяли по ГОСТ 14759. Плотность образцов (ρ) измеряли методом градиентной колонки по ГОСТ 15139. Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) рассчитывали по величине равновесной ползучести, измеренной при температуре $T = T_c + 50$ К, по формуле [13]:

$$M_c = 3\rho RT/E', \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки (n_c) рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho/M_c \quad (2)$$

Результаты исследований показали, что наполнение полимера приводит к увеличению износа образцов (табл. 1). Среди исследованных наполнителей наибольшую износостойкость обеспечивают более твердые, микробарит и Al_2O_3 , а наименьшую – самый мягкий омиакарб. Из табл. 1 видно,

Таблица 1 – Свойства наполненных ЭП на основе смолы ЭД-20

Наполнитель	Содержание, масс. ч.	Отвердитель	$J^* \cdot 10^6$, кг/м	σ_p , МПа	ε_p , %	E , ГПа	$\sigma_{cж}$, МПа
Омиакарб	0	ДЭТА	14,9 ²⁾ / 11,1	26,0 / 41,7	1,7 / 5,8	1,4 ³⁾ / 0,9	108
	10	ДЭТА	14,1 / 10,8	34,1 / 43,9	1,9 / 3,8	1,3 / 1,4	104
	50	ДЭТА	24,2 / 17,5	19,3 / 30,8	1,5 / 2,3	0,7 / 1,2	82
	50	Т-403	23,2 / 21,9	18,8 / 23,9	1,9 / 2,5	0,7 / 0,9	68
	50	УП-0633М	24,9 / 22,7	–	–	–	79
	50	ТЭПА	23,0 / 18,6	–	–	–	78
Микробарит	50	ДЭТА	17,4 / 12,5	32,8 / 37,9	2,9 / 3,4	1,4 / 1,5	114
	100	Т-403	23,7 / 15,6	33,4 / 37,3	2,3 / 2,3	1,5 / 1,5	–
TiO_2	25	Т-403	19,2 / 15,8	–	–	–	–
Al_2O_3	25	Т-403	17,1 / 13,6	49,8 / 61,5	5,4 / 3,8	1,2 / 1,5	81

Примечание: ¹⁾ $J^* = J \cdot \rho$; ²⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II; ³⁾ определено на блочных образцах.

что для наполненных систем определенное влияние на износ оказывает химическая природа отвердителя. Для образцов, наполненных омиакарбом, существует определенное соответствие между величиной износстойкости $1/J^*$ (т. е. характеристикой, обратной износу J^*) и когезионной прочностью σ_p .

Это достаточно отчетливо видно из рисунка. Более рельефно эффект проявляется для образцов, отверженных по режиму I.

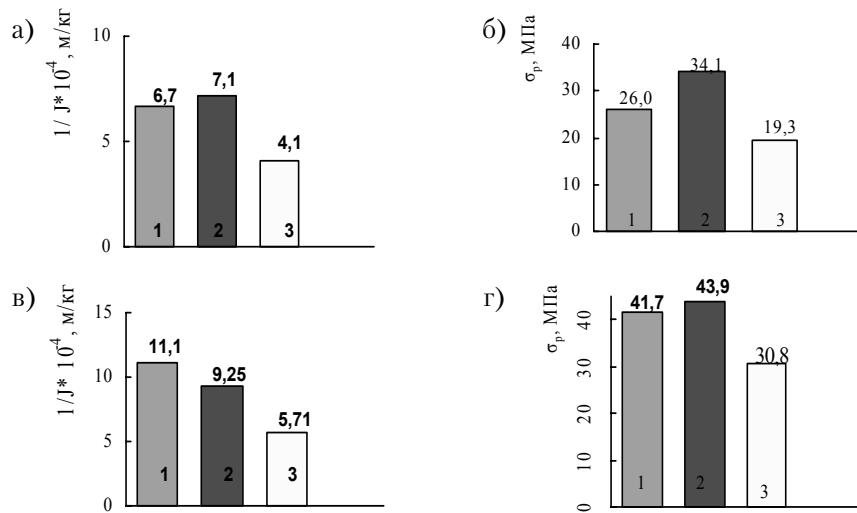


Рисунок – Зависимость износстойкости $1/J^*$ (а, в) и прочности при растяжении ρ_{\square} (б, г) от количества наполнителя в ЭП на основе смолы ЭД-20, отверженной ДЭТА по режиму I (а, б) и II (в, г). Содержание омиакарба равно 0 (1), 10 (2) и 50 (3) масс. ч.

Введение наполнителей способствует ощутимому росту динамического модуля упругости E' , измеренному при 25 °C, т. е. в области стеклообразного состояния эпоксидной матрицы (табл. 2). Особенno значителен рост E' для образцов, отверженных по режиму I.

Таблица 2 – Влияние наполнителей на динамические механические свойства эпоксидных полимеров

Наименование показателей	Базовый образец ¹⁾	Омиакарб 10 масс. ч.	Омиакарб 50 масс. ч.	Омиакарб 1 100 масс. ч.	Микробарит 100 масс. ч.
E' , ГПа, при 25°C	1,53 / 1,14 ²⁾	1,67 / 1,40	2,43 / 1,61	3,03 / 1,84	2,40 / 1,91
$E_{\text{в.з.}}$, ГПа, при $T = T_c + 50$ °C	16,22 / 55,71	27,9 / 65,1	45,7 / 90,4	80,9 / 106,8	45,2 / 87,9
M_c , кг/кмоль	650,6 / 231,2	387,1 / 202,8	78,1 / 119,6	55,7 / 124,1	82,7 / 128,4
n_c , кмоль/м ³	1,69 / 4,75	2,84 / 5,42	14,08 / 9,20	19,76 / 8,87	13,57 / 8,56
$T_c^{\text{н}}$, °C	67,1 / 117,2	68,3 / 141,1	72,3 / 144,1	75,3 / 146,0	70,7 / 133,4
$T_c^{\text{к}}$, °C	76,8 / 139,5	80,9 / 159,2	86,0 / 165,6	90,4 / 168,8	83,4 / 154,7
$\text{tg } \delta_m$	1,2050 / 0,6262	1,347 / 0,3468	1,136 / 0,2852	1,026 / 0,2494	1,099 / 0,3669
Температура $\text{tg } \delta_m$, °C	78,31 / 139,8	81,4 / 155,4	85,6 / 159,6	93,7 / 161,3	82,9 / 152,3
E''_m , МПа	284,1 / 139,7	297,0 / 155,9	497,4 / 161,2	641,1 / 179,2	403,8 / 180,5
Температура E''_m , °C	73,41 / 132,8	75,6 / 150,3	82,7 / 155,6	84,3 / 157,0	79,1 / 147,3

Примечание: ¹⁾ базовый образец: ЭД-20+ДЭТА; ²⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

Вероятной причиной такого поведения модуля E' является образование дополнительных физических связей между матрицей и наполнителем. Что касается уменьшения модуля E' после термообработки по сравнению с образцом, отверженным по режиму I, особенно ярко проявляющегося как для базового образца, так и композиций, содержащих наполнители, то эффект может быть объяснен следующим образом. Дополнительные химические сшивки, образующиеся в эпоксидном полимере при термообработке, препятствуют более плотной упаковке фрагментов молекулярной цепи, снижая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. Аналогичную аномальную зависимость наблюдали ранее и другие исследователи [8, 13].

В то же время эти дополнительные химические связи обеспечивают большие значения модуля Е' в высокоэластическом состоянии и температур T_c^u , T_c^k и температур $\tg \delta_m$, T''_m по сравнению с образцами, отверженными на холду (т. е. по режиму I). Величины $\tg \delta_m$ и E_m'' вследствие термообработки, наоборот, уменьшаются. Введение наполнителей приводит к увеличению температур, характеризующих переход материала из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Более рельефно эффект проявляется для термообработанных образцов. При введении наполнителей наблюдается также повышение ν_s и понижение M_c , что может служить дополнительным подтверждением формирования сетки физических связей. Из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что установить четкую корреляцию между величиной износа и параметрами, определяющими динамические механические свойства композиций, как и в случае статических механических характеристик, не представляется возможным.

Рассмотрим далее влияние наполнителей на свойства эпоксидно-каучуковых композиционных материалов. Результаты исследований представлены в табл. 3 и 4. Отметим при этом, что значительное различие в содержаниях разных наполнителей связано с тем, что наполнители брались в таком

Таблица 3 – Влияние наполнителей на свойства эпоксидно-каучуковых¹⁾ полимеров, отверженных ДЭТА

Наполнитель	Содержание, масс. ч	$J, \text{мм}^3/\text{м}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$J^* \cdot 10^6, \text{кг}/\text{м}$
графит	0	13,4 / 11,5 ²⁾	1105 / 1104	14,8 / 13,8
	25	13,2 / 13,6	1226 / 1225	16,2 / 16,7
кварцевый песок	37,5	12,0 / 11,0	1310 / 1311	15,7 / 14,4
двуокись титана	25	15,9 / 14,9	1267 / 1269	20,1 / 18,9
нитрид бора	62,5	26,7 / 27,0	1285 / 1296	34,3 / 35,0
омиакарб	62,5	16,1 / 10,9	1435 / 1413	23,1 / 15,4
оксид хрома	62,5	14,8 / 12,5	1608 / 1616	23,8 / 20,2
железный порошок	100	8,5 / 7,5	1902 / 1934	16,1 / 14,5

Примечание: ¹⁾ содержание каучука 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; ²⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

Таблица 4 – Влияние наполнителей на свойства эпоксидно-каучуковых¹⁾ полимеров, отверженных Т-403

Наполнитель	Содержание, масс. ч	$J, \text{мм}^3/\text{м}$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$J^* \cdot 10^6, \text{кг}/\text{м}$
графит	0	17,0 / 13,4 ²⁾	1 088 / 1167	18,5 / 14,6
	25	15,0 / 14,4	1 178 / 1 164	18,7 / 16,8
кварцевый песок	37,5	15,0 / 13,5	1 235 / 1 204	18,5 / 16,3
омиакарб	62,5	13,1 / 13,5	1 344 / 1 342	17,6 / 18,1
железный порошок	100	10,5 / 9,0	1 867 / 1 888	19,6 / 17,0

Примечание: ¹⁾ содержание каучука 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; ²⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

количестве (по массе), чтобы обеспечивать примерно одинаковую технологическую вязкость композиций. Учитывая большое различие в плотностях наполнителей, можно в первом приближении считать, что при весьма существенных различиях в массовом содержании наполнителей, их объемное содержание примерно одинаковое (около 20 % объемных).

Как видно из табл. 3 и 4, наполнители по-разному влияют на линейный износ (J) композиций. Для систем, отверженных ДЭТА (табл. 3), одни наполнители (кварцевый песок и особенно железный порошок) способствуют снижению величины J . Другие (двуокись титана и нитрид бора особенно) увеличивают износ, а третьи (графит, омиакарб и оксид хрома) почти не влияют на величину J . В то же время из-за большой плотности наполненных композиций массовый износ J^* для всех исследованных наполнителей выше, чем у базового образца (без наполнителя). В случае образцов, отверженных полиоксипропи-лентриамином Т-403, для всех исследованных наполнителей линейный износ ниже, чем у базового образца (для композиций, отверженных без подогрева) и примерно такой же, как у базового (за исключением образца, наполненного железным порошком, у которого показатель J заметно ниже) для термообработанных образцов. Массовый износ J^* для всех наполненных композиций примерно такой же, как у базового образца, в случае отверждения по режиму I и несколько выше для композиций, отверженных по режиму II.

Влияние химической природы отверждающих агентов на износостойкость, наполненных омиакарбом эпоксидно-каучуковых композиций, хорошо видно из табл. 5. С точки зрения наибольшей

Таблица 5 – Влияние химической природы отвердителя на свойства эпоксидно-каучукового¹⁾ полимера, содержащего омиакарб²⁾

Тип отвердителя	J, мм ³ /м	ρ, кг/м ³	J*·10 ⁶ , кг/м
ДЭТА	16,1 / 10,9 ³⁾	1 435 / 1 413	23,1 / 15,4
Т-403	13,1 / 13,5	1 344 / 1 342	17,6 / 18,1
Д-230	13,3 / 14,1	1 346 / 1 347	17,9 / 19,0
ТЭПА	13,0 / 10,6	1 408 / 1 401	18,3 / 14,8
УП-0633М	15,8 / 14,5	1 392 / 1 389	22,0 / 20,1
УП-583Д	17,1 / 11,8	1 374 / 1 376	23,5 / 16,2

Примечание: ¹⁾ содержание каучука 25 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20; ²⁾ содержание омиакарба 62,5 масс. ч. на 100 масс. ч. смоляной части; ³⁾ до черты – отверждение по режиму I, после черты – по режиму II.

износостойкости более предпочтительны полиоксипропиленамины Т-403 и Д-230, а также ТЭПА, если отверждение проводится при комнатной температуре (режим I). Если же образцы подвергаются термообработке, то наименьший износ присущ образцам, отверженным ДЭТА и ТЭПА.

ВЫВОДЫ

Установлено, что введение мелкодисперсных наполнителей приводит к снижению износостойкости. Величина эффекта зависит от твердости наполнителя, химической природы отвердителя и режима отверждения композиции. Наименьшее снижение износостойкости имеет место при использовании в качестве наполнителей микробарита и оксида алюминия, а в качестве отвердителей – тетраэтиленпентамина, полиоксипропилендиамина марки Д-230 и полиоксипропилентриамина марки Т-403. Введение в состав эпоксидной композиции жидкого карбоксилатного каучука позволяет существенно повысить ее износостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эпоксидные олигомеры и клевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
2. Промышленные полимерные композиционные материалы [Текст] : Пер. с англ. / Под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
3. Daly, J. N. Rubber-modified epoxy resins: 3. Influence of filler on the dielectric relaxation properties [Текст] / J. N. Daly, R. A. Petrick // Polymer. – 1982. – V. 23, № 11. – P. 1619–1621.
4. Тростянская, Е. Б. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) [Текст] / Е. Б. Тростянская. – М. : Химия, 1974. – 304 с.
5. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
6. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1991. – 260 с.
7. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] : Справоч. пособие / Под ред. П. Г. Бабаевского; пер. с англ. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
8. Панова, Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] : Учебное пособие / Л. Г. Панова. – Саратов : СГТУ, 2010. – 68 с.
9. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] : пер. с англ. / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг ; Под ред. Ю. К. Годовского. – М. : Химия, 1979. – 440 с.
10. Ениколопян, Н. С. Композиционные материалы – материалы будущего [Текст] / Н. С. Ениколопян // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 243–245.
11. Липатов, Ю. С. Влияние наполнителя на термодинамику взаимодействия в бинарных смесях полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, В. В. Шифрин // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 2. – С. 405–408.
12. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров [Текст] / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – М. : Химия, 1978. – 336 с.
13. Перепечко, И. И. Акустические методы исследования полимеров [Текст] / И. И. Перепечко. – М. : Химия, 1973. – 296 с.

Получено 12.12.2012

В. В. ЗОЛОТАРЬОВА^a, Т. І. ГРИГОРЕНКО^b, Ю. С. КОЧЕРГІН^a,
О. Е. САМОЙЛОВА^{b, c}

ВПЛИВ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЗНОС ЕПОКСИДНИХ
І ЕПОКСИДНО-КАУЧУКОВИХ ПОЛІМЕРІВ

^a Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. М. Туган-
Барановського, ^b ГП «Український науково-дослідний інститут пластичних мас»,
^c Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив дрібнодисперсних наповнювачів на знос епоксидних полімерів на основі базової діанової смоли ЕД-20 і продукта її реакції етерифікації з рідким карбоксилатним каучуком, який представляє собою сополімер олігобутадіену з акрилонітрилом. Встановлено, що наповнення призводить до зниження зносостійкості композиційних матеріалів. Величина ефекту залежить від твердості наповнювача, хімічної природи твердника і режиму затвердження композиції. Найменше зниження зносостійкості має місце при використанні як наповнювачів мікробариту і оксиду алюмінію, а як твердників – тетраетиленпентаміну, поліоксипропілендіаміну і поліоксипропіленетріаміну. Введення наповнювачів забезпечує збільшення динамічного модуля пружності, щільноти фізичної сітки і температур, що характеризують перехід полімеру зі склоподібного у високояластичний стан. Виявлено відсутність чіткої кореляції між величиною зносу і параметрами, що визначають статичні і динамічні механічні властивості композицій.

знос, зносостійкість, епоксидний полімер, рідкий карбоксилатний каучук, дрібнодисперсний наповнювач, деформаційно-міцнісні і релаксаційні властивості, температурні переходи

VIKTORIYA ZOLOTAREVA^a, TATYANA GRIGORENKO^b, YURIY KOCHERGIN^a,
HELEN SAMOYLOVA^{b, c}

THE INFLUENCE OF FINE-DISPERSED FILLERS FOR WEAR EPOXY AND
EPOXY-RUBBER POLYMERS

^a Tugan-Baranovsky Donetsk National University of Economy and Trade, ^b DP «Ukrainian State Research Studies Institute of Plastic mass, ^c Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of fine-dispersed filled for wear epoxy polymer on the basis of a basic resin ED-20 and its reaction products etherification with liquid carboxylated rubber, which is a copolymer oligobutadiene with acrylonitrile have been analyzed. It has been found out the magnitude of the effect depends on the hardness of the filler, the chemical nature of the cure and approval of the schedule of the composition. The smallest decline wear resistance take place when used as fillers microbarite and aluminium oxide. And as cures tetraethylenepentamine, polyoxypropylenediamine and polyoxypropylenetriamine. Introduction fillers provides the increase of dynamic elastic modulus, density of the physical grid and temperatures, describing the transition of the polymer from glass state in rubbery state. The lack of a clear correlation between the size of the depreciation and the parameters that define static and dynamic mechanical properties of compositions. It is shown that the presence in the composition filled with epoxy compositions rubber allows to significantly increase its wear resistance.

wear, epoxy polymer, liquid carboxylated rubber, deformation-strength, relaxation properties, temperature transitions

Золотарьова Вікторія Володимирівна – старший викладач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: товарознавство пластичних мас.

Григоренко Тетяна Ільїнічна – кандидат технічних наук, зам. директора по науковій роботі ДП «УкрДержНДІпластмас». Наукові інтереси: технологія полімерних композиційних матеріалів.

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

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.

Золотарева Виктория Владимирова – старший преподаватель кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: товароведение пластических масс.

Григоренко Татьяна Ильинична – кандидат технических наук, зам. директора по научной работе ГП «УкрГосНИИпластмасс». Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: технология полимерных композиционных материалов.

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.

Viktoriya Zolotareva – Associate Professor, Merchandizing and Examination of Unfood Commodities Department, Tugan-Baronovsky Donetsk National University of Economy and Trade. Scientific interests: commodity research of plastic mass.

Tatyana Grigorenko – PhD (Eng.), deputy of director on the advanced study of DP «Ukrainian State Research Studies Institute of Plastic mass». Scientific interests: technology of polymeric composition materials.

Yuriy Kochergin – Doctor in Engineering, Professor, Merchandizing and Examination of Unfood Commodities Department, Tugan-Baronovsky Donetsk National University of Economy and Trade. Scientific interests: technology of polymeric composition materials.

Helen Samoylova – PhD (Eng.), Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, Applied Chemistry Section, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture; a senior research worker, DP «Ukrainian State Research Studies Institute of Plastic mass». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composition materials.

UDK 666.972.16

AL-SHAMSI KHALED ALI SAID
Aden University, Yemen

COMPRESSIVE STRENGTH AND DEFORMATIONS OF MODIFIED SAND CONCRETE

The article is devoted to the experimental investigations of deformation of drying shrinkage and the mechanical properties of modified with the polycarboxylate type superplasticizers sand concrete. It is demonstrated that fine-grained (sand) concretes for some regions, especially for Arabian countries are more preferred due to the deficit of coarse aggregate. It was established that the use of modifiers (superplasticizers of new generation) can improve mechanical properties of sand concrete bringing them closer to those of conventional coarse concrete. The modified sand concrete on the characteristics of the deformative properties is similar to those of conventional normal weight structural concrete, which allows applying them to most structures and buildings. The level of long-term compressive stresses in the structures of the modified sand concrete is advisable to limit by value $\eta = |\sigma_3|/R_b \approx 0,8$. Sand concrete can replace successfully the traditional concrete because of its economical cost, its compressive strength that reaches up to 80 N/mm² and its high workability.

modified sand concrete, shrinkage, deformation, compressive strength

1. INTRODUCTION

It's well known, that fine-grained (sand) concretes for some regions, especially for Arabian countries are more preferred due to the deficit of coarse aggregate. For example, due to the scarcity of aggregates in the south of Algeria and the high cost of their transportation from other regions, there has been a growing interest in the use of sand-concrete [1]. Several research works [2–4] have investigated the use of sand as a substitute for coarse aggregate to make sand-concrete, which has mechanical strength comparable to conventional concretes.

In accordance to [5] fine aggregates used in concrete in Saudi Arabia (Riyadh) are either natural wadi sand or manufactured sand obtained from crushed stone. Yemen has also hundreds of miles of sand dunes. The highest dunes can be found in the desert around Marib and on the edge of the Empty Quarter (Fig. 1).



Figure 1 – Sand Dunes, Rub al Khali.

© Al-Shamsi Khaled Ali Said, 2013

Usually sand-concrete consists of a mixture of sands, cement, one or more admixtures, additions and water. It is to be distinguished from a conventional concrete by its high proportion of sand. It is also distinguished from mortar by its cement content (low dosage of cement) and especially by its destination (sand-concrete is primarily intended for more traditional uses). This advantage becomes extremely interesting when sand-concrete can reach certain fluidity in order to improve some of their performances [4].

Research studies [6] on Riyadh sands revealed the presence of considerably large amounts of material finer than 75 μm in the form of silt, clay, or limestone dust. It is evident that these materials, if present in excessive quantities, may have adverse effects on the properties of fresh and hardened concrete. In the freshly mixed state, because of their large surface area, these materials increase the water demand to produce a concrete of a desired consistency. The increase in water content leads to detrimental effects including bleeding and segregation as well as weak interfaces between granular materials [4]. Moreover, high cement content may cause severe creep and drying shrinkage [7] and may lead to classify sand-concrete as a mortar. Furthermore, clay coatings on the aggregate surface will interfere with bond between the cement paste and aggregate, thus impairing the strength and durability of concrete [8].

For these reasons sand-concrete mixes always contain a superplasticizer and a large quantity of additives (fine mineral materials). The superplasticizer is necessary for producing a flowable mix, while the addition of fine materials are required to maintain sufficient viscosity, hence reducing bleeding, segregation and settlement. However, excessive addition of fine particles can result in a considerable increase in the specific surface area of the powder, which results in an increase of water demand to achieve a given consistency [4].

On the other hand, most of superplasticizers, mainly on the basis of polymethylene naphthalene condensates promote air entrainment into the concrete mixtures while mixing. In the hardened state of concrete increased air entrainment can reduce its compressive strength. Russian scientists demonstrated [9] that air entrainment decreases significantly in case of using polycarboxylate type superplasticizers (MELFLUX 2651F). High effect of decreasing of air entrainment is achieved due to additional introduction of the grind silica sand in the composition of the concrete mix as well.

So, in this work a study on the physical and mechanical properties of modified with the polycarboxylate type superplasticizers sand concrete is presented. The main tasks of this investigation are the next: to calculate the formulation of C40 modified sand concrete, to determine the drying shrinkage, compressive cube and prism strength of concrete as well as to identify the patterns of deforming concrete under axial compression.

2. EXPERIMENTAL PROGRAM

2.1 Materials

Ordinary Portland cement (CEM I 42.5) with a Blaine fineness 320 m^2/kg and fine aggregate: quartz sand with the fineness modulus of 1,5, packing density 1470 kg/m^3 , apparent density 2675 kg/m^3 (Ukraine, Donetsk region) were used in concrete composition. The superplasticizer based on modified polycarboxylic ether (FM-34 from Addiment) was used as a high range water reducer. The dosage of HRWR was 0,15 % solid by mass of cementitious materials.

2.2 Mixtures proportions

The mix proportion method is based on optimizing the maximum packing mass volume of dry mixture. The materials content, kg/m^3 is: Portland cement – 728, quartz sand – 1036, superplasticizer – 2,9l, water-to-cement ratio – 0,23.

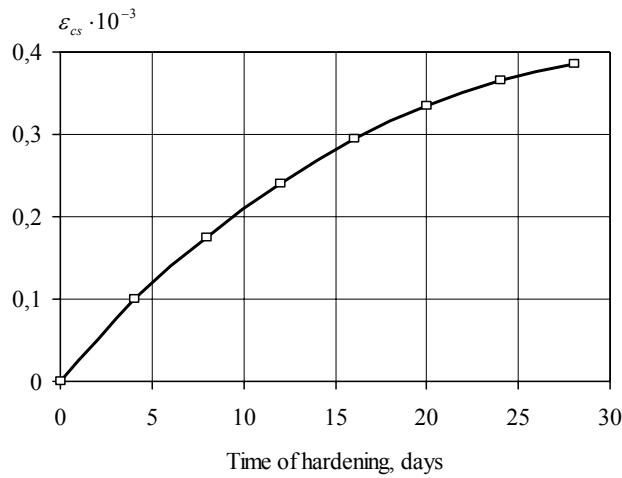
2.3 Test specimens

The test specimens cast from batch were 150-mm cubes for compressive strength testing and 150×150×600 mm prisms for shrinkage measurements. The cast specimens were covered with wet sawdust and left for 24 hr. After that they were demolded and cured continuously in a curing room at a temperature of +18 °C and RH=60±5 %.

Shrinkage control strains were performed using dial indicators mounted on the test samples immediately after removal of formwork. The values of cubic and prismatic strength and the longitudinal and transverse deformation of concrete were determined in the process of testing specimens under pressure PMM-125 in accordance with Ukrainian standard.

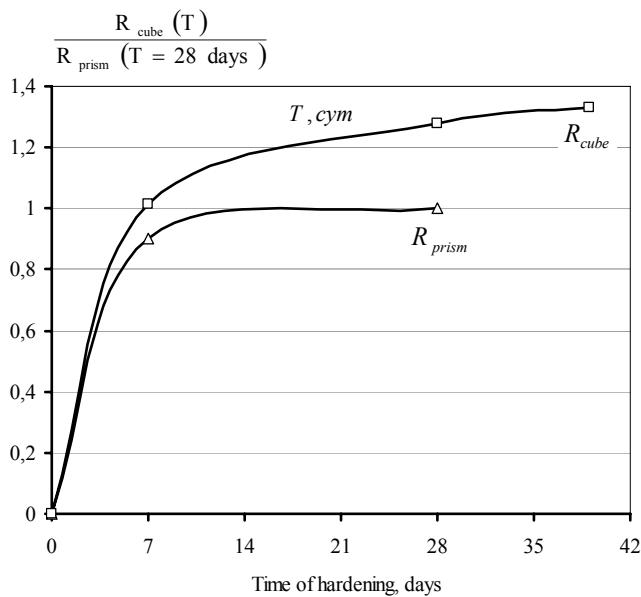
3. RESULTS AND DISCUSSION

It was established that the shrinkage strains of the modified sand concrete at 28 days of hardening were $\varepsilon_{cs} = 37 \cdot 10^{-5}$ (Fig. 2). This is on average 20 % higher than the corresponding strains for concrete with coarse

**Figure 2** – Shrinkage strains of a modified sand concrete.

aggregate (crushed granite). The values of cubic and prismatic strength of sand concrete at the age of 28 days were 56,9 and 48,1 MPa respectively.

The most intensive increasing strength of sand concrete occurs in the first 7 days and reached about 75 % of the strength at 28 days (Fig. 3). The coefficient values of prism strength test at the age of 7 and 28 days were close enough in magnitude. The mean value was as follows: $k_{\text{prism strength}} = R_b/R \approx 0,86$.

**Figure 3** – The effect of concrete age on the performance of its cube and prism strength.

The average value of the initial modulus of elasticity of concrete at the age 28 days is 29,1 GPa. The coefficient of transverse strain (Poisson's ratio) is close to the value 0,2. The strain diagrams of the investigated concrete under axial compression practically at the whole range of loading close to a straight line (Fig. 4).

Some curvature to the axis of deformation observed at higher levels of loading, indicating the beginning of the process of macrocracking in the concrete structure. The maximum strain shortening (limit compressibility) of concrete upon the reaching prism strength at 7 and 28 days are 2,01 and $2,9 \times 10^{-3}$ respectively.

The most intensive growth of transverse deformation of concrete in the process of loading observed at the level of stress $\eta = |\sigma_3|/R_b \approx 0,83$ (Fig. 5). Exactly this level of loading corresponds to the upper level of the parametric process of microcracking of concrete in the structure, which characterizes the beginning of the process of macrocracking [10].

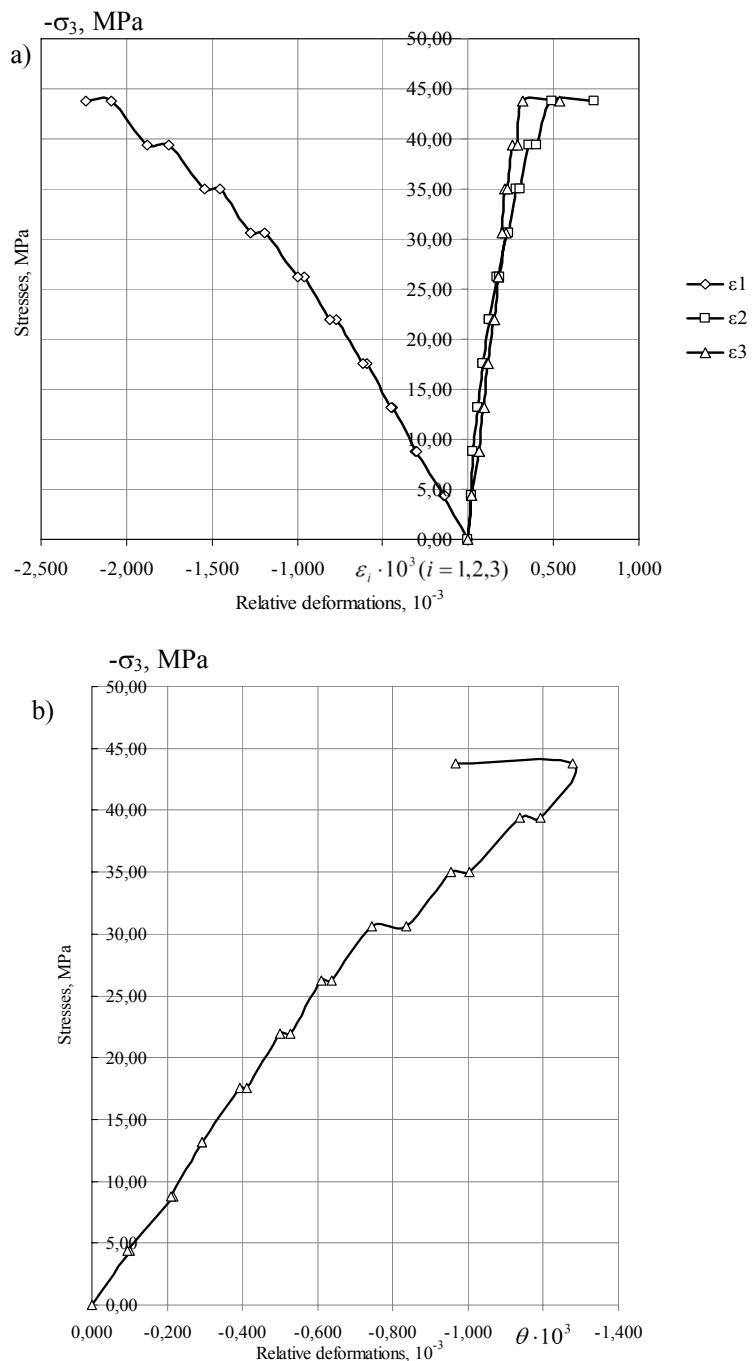


Figure 4 – Diagram of linear (a) and volume (b) strains of modified sand concrete.

CONCLUSIONS

1. The use of modifiers (superplasticizers of new generation) can improve mechanical properties of sand concrete bringing them closer to those of conventional coarse concrete.
2. The modified sand concrete on the characteristics of the deformative properties is similar to those of conventional normal weight structural concrete, which allows applying them to most structures and buildings.
3. The level of long-term compressive stresses in the structures of the modified sand concrete is advisable to limit by value of $\eta = |\sigma_3|/R_b \approx 0.8$.
4. Sand concrete can replace successfully the traditional concrete because of its economical cost, its compressive strength that reaches up to 80 N/mm^2 and its high workability.

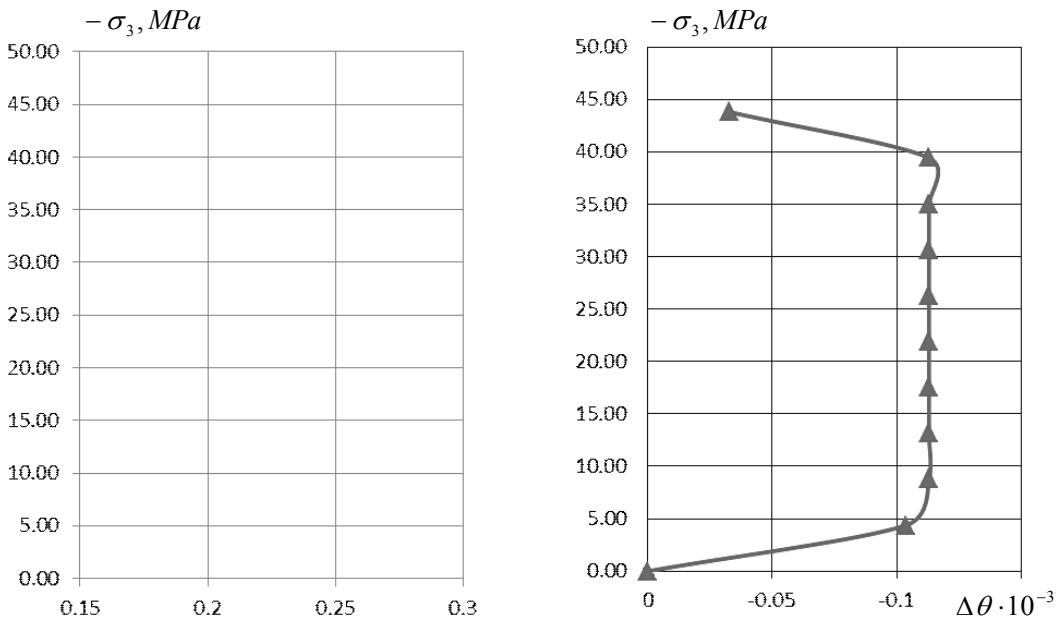


Figure 5 – Change of transverse strains (a) and the relative change in increments of volume (b) in the process of loading the samples of modified sand concrete.

REFERENCE

1. Bouziani, T. Effect of Dune Sand on the Properties of Flowing Sand-Concrete (FSC) [Текст] / T. Bouziani, M. Bederina, M. Hadjoudja // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2012. – Vol. 6, No. 1. – P. 59–64.
2. Reuse of local sand: effect of limestone filler proportion on the rheological and mechanical properties of different sand concretes [Текст] / M. Bédérina, M. M. Khenfer, R. M. Dheilly, M. Quénéudec // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35, No. 6. – P. 1172–1179.
3. Rheological, mechanical and structural performances of crushed limestone sand concrete [Текст] / K. Akrout, P. Mounanga, M. Ltifi, N. Ben Jamaa // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2010. – Vol. 4, No. 2. – P. 97–104.
4. Incorporation of crushed sands and Tunisian desert sands in the composition of self compacting concretes. Part I: Study of formulation [Текст] / A. Rmili, M. Ben Ouezdou, M. Added, E. Ghorbel // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2009. – Vol. 3, No. 1. – P. 3–9.
5. Ahmed, A. E. Properties of concrete incorporating natural and crushed stone very fine sand [Текст] / A. E. Ahmed, A. A. El-Kourd // ACI Materials Journal. – July-August 1989. – Vol. 86, No 4. – P. 417–424.
6. Atta, A. H. Study of the properties of Riyadh sand used in mortar and concrete [Текст] / A. H. Atta, A. H. Mansouri // Journal of Engineering Science (Riyadh). – 1983. – Vol. 9, No 1. – P. 1–20.
7. Chang, P. K. Application of high performance concrete to high rise building in Taiwan [Текст] / P. K. Chang, C. L. Hwang, Y. N. Peng // Advances in Structural Engineering. – 2001. – Vol. 4, No. 2. – P. 65–73.
8. Neville, A. M. Properties of concrete [Текст] / A. M. Neville. – 2nd Edition. - London : Pitman Publishing Limited, 1978. – 133 p.
9. The influence of fine grained concrete components on air entrainment during its batching [Текст] / [N. M. Morozov, I. V. Borovskikh, V. G. Khozin et al] // Proceedings of Kazan State architectural and building University. – 2011. – Vol. 3, No. 17. – P. 129–133. [in Russian].
10. Berg, O. Physical basis of the theory of strength of concrete and reinforced concrete [Текст] / O. Berg. – Moscow : Gosstroizdat, 1962. – 98 p. [in Russian].

Получено 14.12.2012

АЛЬ-ШАМСІ ХАЛЕД АЛІ САІД
МІЦНІСТЬ І ДЕФОРМАЦІЇ МОДИФІКОВАНОГО ПІЩАНОГО БЕТОНУ
ПРИ ОСЬОВОМУ СТИСНЕННІ
Аденський університет (Ємен)

Статтю присвячено експериментальному дослідження деформацій усадки при висиханні і механічних властивостей модифікованого полікарбоксилатним суперпластифікатором піщаного бетону. Показано,

що дрібнозернисті (піщані) бетони для деяких регіонів, особливо в арабських країнах, є переважаючими в зв'язку з дефіцитом крупного заповнювача. Встановлено, що використання модифікаторів (суперпластифікати нового покоління) дозволяє підвищити характеристики механічних властивостей піщаних бетонів, наблизуючи їх до характеристик звичайних крупнозернистих бетонів. Модифіковані піщані бетони за характеристиками деформаційних властивостей близькі до характеристик звичайних важких конструкційних бетонів, що дозволяє їх застосовувати для більшості будівель і споруд. Рівень тривалих стискаючих напружень у конструкціях з модифікованих піщаних бетонів доцільно обмежити величиною $\eta = |\sigma_3|/R_b \approx 0,8$. Піщаний бетон може з успіхом замінити звичайний бетон завдяки його економічній доцільноті, високих показників міцності при стиску, що досягає 80 МПа, і технологічності.

модифікований піщаний бетон, усадка, деформації, міцність при стиску

АЛЬ-ШАМСИ ХАЛЕД АЛИ САЙД
ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕСЧАНОГО
БЕТОНА ПРИ ОСЕВОМ СЖАТИИ
Аденский университет (Йемен)

Статья посвящена экспериментальному исследованию деформаций усадки при высыхании и механических свойств модифицированных поликарбоксилатным суперпластификатором песчаного бетона. Показано, что мелкозернистые (песчаные) бетоны для некоторых регионов, особенно в арабских странах, являются более предпочтительными в связи с дефицитом крупного заполнителя. Установлено, что использование модификаторов (суперпластификаторы нового поколения) позволяет повысить характеристики механических свойств песчаных бетонов, приближая их к характеристикам обычных крупнозернистых бетонов. Модифицированные песчаные бетоны по характеристикам деформационных свойств близки к характеристикам обычных тяжелых конструкционных бетонов, что позволяет их применять для большинства зданий и сооружений. Уровень длительных сжимающих напряжений в конструкциях из модифицированных песчаных бетонов целесообразно ограничить величиной $\eta = |\sigma_3|/R_b \approx 0,8$. Песчаный бетон может с успехом заменять обычный бетон благодаря его экономической целесообразности, высоких показателей прочности при сжатии, достигающей 80 МПа, и технологичности.

модифицированный песчаный бетон, усадка, деформации, прочность при сжатии

Аль-Шамсі Халед Алі Сайд – кандидат технічних наук, Аденський університет (Ємен), будівельний інститут. Наукові інтереси: бетони з мінеральними добавками.

Аль-Шамсі Халед Алі Сайд – кандидат технических наук, Аденский университет (Йемен), строительный институт. Научные интересы: бетоны с минеральными добавками.

Al-Shamsi Khaled Ali Said – PhD, Aden University, Building Institute. Scientific interests: concretes with mineral additives.

УДК: 666.972:519.24

С. В. КОВАЛЬ, С. В. САВЧЕНКО

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ОДНОРОДНОСТЬ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА В СТРОИТЕЛЬНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Проектирование самоуплотняющихся бетонных смесей, растекающихся под действием собственной тяжести, осложняется необходимостью обеспечения их однородности в строительном элементе или конструкций, что особенно важно для т. н. систем без резервирования – резервуаров, экранов, трубопроводов и т. п. Оценка влияния добавок (суперпластификатора и золы уноса) на показатели неоднородности полей свойств бетона в элементе проведена с использованием статистических моделей. Показана эффективность добавок с позиции уменьшения систематической (гравитационной) и случайной составляющих полей неоднородности прочности бетона в столбчатом элементе вертикального формования.

самоуплотняющийся бетон, однородность, наполнитель, суперпластификатор

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В последние десятилетия в технологии бетона определилась тенденция использования смесей высокой удобоукладываемости, в том числе самоуплотняющихся бетонов [1, 2]. Однако, как показывает практический опыт, существует опасность снижения однородности бетона из растекаемых смесей, особенно в монолитных тонкостенных густоармированных конструкциях вертикального формования (колонны, столбы, сваи и др.).

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

К основным причинам, влияющим на однородность бетона в изделии, можно отнести низкое значение предельного напряжения сдвига бетонных смесей, гравитационные силы, влияющие на миграцию заполнителя по высоте элемента, агрегатирование частиц цемента и наполнителя на уровне микроструктуры, высокую насыщенность арматурой и сложную конфигурацию конструкций, динамические процессы при укладке и перемещении бетонных смесей (в том числе гидротранспортом).

Существуют два подхода к снижению неоднородности свойств бетона в конструкции или изделии. Во-первых, неоднородность можно учесть при проектировании конструкции за счет увеличение их размеров или понижения допустимых нагрузок, понеся при этом перерасход ресурсов. Во-вторых, можно усовершенствовать состав бетона и технологию производства конструкций. Однако рекомендаций по обеспечению высокой однородности СУБ с помощью рецептурно-технологических факторов недостаточно, хотя это особенно важно для конструкций с повышенными требованиями к эксплуатационной надежности, относящихся к т.н. системам без резервирования (резервуары, экраны, трубопроводы и т. п.).

Целью данного исследования является повышение однородности бетона из самоуплотняющихся смесей в конструкционных элементах.

К решению актуальной задачи повышения однородности свойств бетона в конструкции привлечена концепция целенаправленного управления показателями $G\{h\}$ пространственного поля свойств материалов с использованием многофакторного моделирования [4, 5].

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Эксперимент проведен по D-оптимальному плану эксперимента с 9 опытными точками (табл. 1). Изменяемыми факторами являлись:

© С. В. Коваль, С. В. Савченко, 2013

Таблица 1 – Значения исследуемых факторов и составы смеси

№	Кодированные		Натуральные		Состав бетонной смеси, кг/м ³						V _{BB} %	
	x ₁	x ₂	СП %	ЗУ %	Ц	В	П	Щ _м	Щ _к	ЗУ	СП, дм ³	
1	-1	-1	1,0	20	400	190	843	421	412	80	10,6	3,4
2	-1	0	1,0	30	400	185	822	411	411	120	10,6	2,1
3	-1	1	1,0	40	400	180	801	401	401	160	10,6	3,1
4	0	-1	1,4	20	400	185	849	425	425	80	14,8	0,6
5	0	0	1,4	30	400	180	829	414	414	120	14,8	2,4
6	0	1	1,4	40	400	175	808	404	404	160	14,8	3,1
7	1	-1	1,8	20	400	185	849	425	425	80	19,0	5,1
8	1	0	1,8	30	400	180	829	414	414	120	19,0	3,6
9	1	1	1,8	40	400	175	808	404	404	160	19,0	3,9

X₁ – величины дозировок поликарбоксилатного суперпластификатора BV-10, изменяющиеся в кодированных переменных от -1 до +1, а в натуральных – от 1,0...1,8 %;

X₂ – дозировки золы уноса с удельной поверхностью 300 м²/кг, изменяющиеся в пределах 20...40 % от массы цемента.

Бетоны изготовлены с использованием цемента СЕМ I 42,5 N-HSR/NA (400 кг/м³) и щебня фракций 4/8 (49 %) и 8/16 (51 %) и золы уноса тепловой станции «Kwidzyn S. A». Бетонные смеси (табл. 2) получены из смесей с диаметром расплыва конуса D = 70±2 см, прошедших тесты (L-box, V-funnel и др.) для самоуплотняющихся бетонов [2].

Таблица 2 – Результаты испытаний и классы бетонных смесей

№	Дозировка		Оценка сегрегации		Оценка расплыва и истечения			Оценка самонивелирования		
	СП, %	ЗУ, %	SR %	Класс	T _{50C}	Класс	T _{v,c}	Класс	H ₂ /H ₁	Класс
1	1,0	20	17	SR2	2,5	VS2	7,0	VF1	0,65	–
2	1,0	30	14	SR2	4,0	VS1	12,0	VF2	0,91	PA2
3	1,0	40	12	SR2	4,0	VS1	24,0	VF2	1,0	PA2
4	1,4	20	11	SR2	2,5	VS2	10,0	VF2	0,76	–
5	1,4	30	5	SR2	6,0	VS1	15,0	VF2	0,83	PA2
6	1,4	40	4	SR1	10,0	VS1	50,0	VF2	0,91	PA2
7	1,8	20	24	-	2,0	VS2	16,0	VF2	0,82	PA2
8	1,8	30	19	SR2	4,0	VS1	11,0	VF2	0,91	PA2
9	1,8	40	17	SR2	5,0	VS1	30,0	VF2	0,94	PA2

Некоторые смеси рассматривались как «квазисамоуплотняющиеся» [3] так как не по всем параметрам отвечали требованиям к самоуплотняющимся бетонам [2].

Образцы для исследования однородности получены разделением на фрагменты бетонных столбов. Бетонная смесь в столбчатых формах высотой 100 см и диаметром 105 мм после вертикального формования дополнительно подвергалась вибрации в течение 15 сек. Упругие колебания должны были вызвать разделение смеси на участки, в которых может быть или максимальное смещение компонентов, или это смещение может быть весьма малым.

На рис. 1 показано распределение прочности R_{ck} бетона по высоте (H) вертикально отформованного столбчатого элемента. Состав бетона, из которого изготовлен данный столбчатый элемент, включает 1,4 % суперпластификатора и 30 % золы уноса. Зависимость R = f(H) для состава № 5 описывается кривой R = 0,1158h⁵ – 1,9458h⁴ + 12,212h³ – 35,354h² + 46,772h + 10.

На основании эпюры оценены «детерминированные» критерии неоднородности, средняя R_{cp}, R_{max} i R_{min} прочность, перепад R_{max}–R_{min}, градиент $\nabla R = ((R_{\text{max}} - R_{\text{min}})/\Delta h)$, коэффициент расслоения как отношение средних R трех верхних и трех нижних фрагментов столба: K = R_{верх}/R_{низ} и др. [4, 5]. В качестве статистической меры разброса случайных оценок R по высоте H столба относительно R_{cp} использовалась вероятностная характеристика – среднеквадратичное отклонение s_R (МПа) с числом степеней свободы f_R = 6–1 = 5, а также коэффициент вариации: V{R} = S_R/R_{cp} = (1,98/40,0)·100 = 4,9 %.

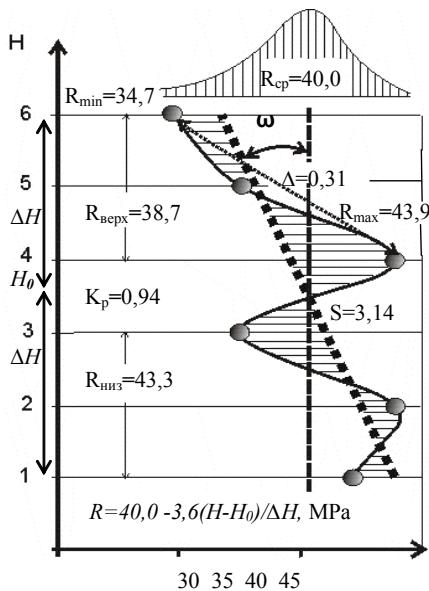


Рисунок 1 – Линейное поле прочности бетона в столбчатом элементе.

Наряду со случайными колебаниями физико-механических характеристик бетона (вследствие колебаний свойств компонентов, точности дозирования, температуры среды и др.) по высоте конструкций имеет место систематическое колебание. Систематическая или гравитационная составляющая неоднородности наблюдается, главным образом, по высоте конструкций и в направлении укладки бетонной смеси. В результате прочность одних частей конструкции отличается от прочности в других ее частях.

Для выделения случайной и систематической составляющих поля использовалась методика [4], основанная на описании распределения линейной моделью (при нормализации высоты H от -1 до $+1$): $R = a_0 + a_1 h = 40,0 - 3,6(H - H_0) / \Delta H$, где a_1 – усредненный градиент, проходящий под углом ω к оси столба; a_0 – среднее значение прочности в столбе.

Систематическая составляющая рассчитывалась для сравнительной оценки в относительных величинах: $\delta_R \{a\} = a_1 / a_0 = (-3,6 / 40,0) = -3,19 \%$. Знак « $-$ » указывает на левосторонний уклон эпюры относительно оси.

Случайная составляющая определяется как неадекватность описания эпюры прямой или случайные колебания оценок R_U по высоте столба и рассчитывается относительно среднего как: $V_R \{a\} = S_{oct} / a_0 = (3,14 / 40,0) \cdot 100 = 7,85 \%$, где S_{oct} – остаточное среднеквадратическое отклонение с числом степеней свободы $f_R = 6 - 2 = 4$.

Задача повышения однородности заключалась, в частности, в управлении систематической и случайной составляющими. Для минимизации систематической составляющей необходимо уменьшение угла ω наклона кривой по отношению к оси столба. Минимизация случайной составляющей состоит в уменьшении разброса случайных оценок R_i или колебаний величины R от линии регрессии, описываемой уравнением $R = a_0 + a_1 h$.

Предполагалось существование таких комбинаций добавок, которые будут существенно влиять на показатели линейного поля свойств, в том числе на систематическую и случайную составляющие неоднородности.

Для рассмотренных критериев неоднородности построены экспериментально-статистические модели – полиномы, дополненные эффектами взаимодействия $b_i b_{jj}$ и $b_{ii} b_{jj}$ для повышения точности описания связи с рецептурными факторами [5].

На диаграмме (рис. 2) в координатах «содержание суперпластификатора X_1 – содержание наполнителя X_2 » совмещены изолинии модели прочности бетона на сжатие, определенной в стандартных образцах R_{cub} , и модели средней прочности R_{cp} бетона, определенной как среднее значение всех испытанных фрагментов столба.

Повышение (в 1,7 раза) средней прочности R_{cp} в наибольшей степени зависит от содержания золы и, в значительно меньшей степени, – от содержания суперпластификатора. Кубовая прочность R_{cub} возрастает (максимально – в 1,9 раз) пропорционально повышению дозировок обоих добавок.

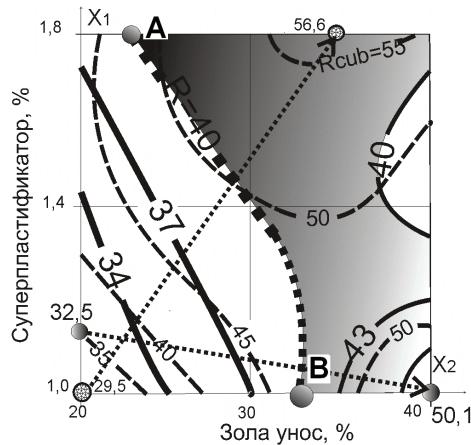


Рисунок 2 – Диаграмма, показывающая влияние двух модификаторов на среднюю прочность в столбе R_{cp} и стандартных образцах R_{cub} .

Поэтому координаты точек максимума R_{cub} и R_{cp} не совпадают, а сами значения максимальных прочностей отличаются на 15 %.

Таким образом, *технологические воздействия, направленные на повышение класса бетона, могут быть не оптимальны с позиций повышения однородности свойств бетона в конструкции.*

Неравномерность распределения компонентов в бетоне при сегрегации может привести к появлению локальных участков в элементе, где прочность (класс бетона) меньше, чем расчетная. Наибольшее значение систематического показателя $\delta_R\{a\}_{min} = -11,5 \%$ со знаком «-» определяется в области высокого содержания суперпластификатора СП = 1,8 % и низкого содержания золы ЗУ = 20 % (рис. 3а). Выравнивание эпюры относительно оси столба происходит вдоль изолинии $\delta_R\{a\} = \pm 0$ в выделенном коридоре, ограниченном изолиниями $\delta_R\{a\} = -1$ и $\delta_R\{a\} + 1$.

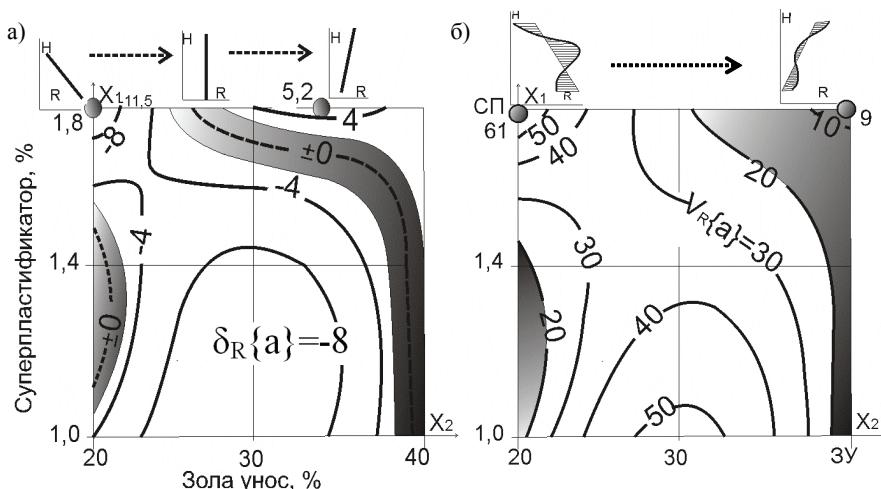


Рисунок 3 – Влияние модификаторов на систематическую $\delta_R\{a\}$ и случайную $V_R\{a\}$ (б) составляющие неоднородности поля прочности.

Точка максимальной систематической составляющей $\delta_R\{a\}_{max} = 5,2 \%$ со знаком «+» определяется уже повышенным содержанием золы уноса ($ZU = 34 \%$). Эффективность микронаполнителя весьма значительна с позиций управления случайной составляющей неоднородности поля прочности в вертикально формируемом элементе.

В первом случае при отрицательных величинах ($-\delta_R\{a\}_{max}$) имеет место наибольший левосторонний наклон аппроксимирующей кривой – прочность бетона вверху столба намного меньше, чем у основания. Причину этого следует искать в том, что при сегрегации компонентов смеси верхние слои столба интенсивно насыщаются водой, поэтому прочность верхних слоев меньше, чем у подошвы.

В случае положительных значений ($+\delta_{R\{a\}}_{max}$) прочность верхней части столба выше, чем в нижней. При повышении количества наполнителя от $ZU_{min} = 20$ до $ZU_{max} = 40$ % в области высоких концентраций суперпластификатора (СП = 1,8 %) случайная составляющая неоднородности (рис. 3б) уменьшается от $V_{R\{a\}}_{max} = 61$ % до $V_{R\{a\}}_{min} = 9,0$ %. Уменьшение этого показателя в 6,8 раза может свидетельствовать о повышении устойчивости бетонных смесей к случайным колебаниям технологии.

Случайная составляющая неоднородности более эффективно снижается за счет введения дисперсного наполнителя, а не суперпластификатора. При этом уменьшение систематической составляющей требует иных концентраций микронаполнителя, чем уменьшение случайной составляющей. Рациональное количество добавки зависит от инженерного обоснования случайной и/или систематической составляющих неоднородности линейного поля свойств в конкретном изделии или его элементе.

При совмещении изолиний $R_{cp} = 40$ МПа и показателей однородности поля $\delta_{R\{a\}}$, $V_{R\{a\}}$ определена зона оптимальных концентраций добавок (суперпластификатор 1,60...1,72 % и золы уноса 34...38 %), обеспечивающих повышенную однородность бетона. В найденной компромиссной области (ограниченной точками А, В, С, Д на рис. 4) достигается средняя прочность по столбу 40...43 МПа, случайная составляющая уменьшается до $V_{R\{a\}} \leq 20$ %, систематическая приближается к нулю ($\delta_{R\{a\}} = \pm 1$), что значительно лучше, по сравнению с другими рецептурными решениями в этом же факторном пространстве.

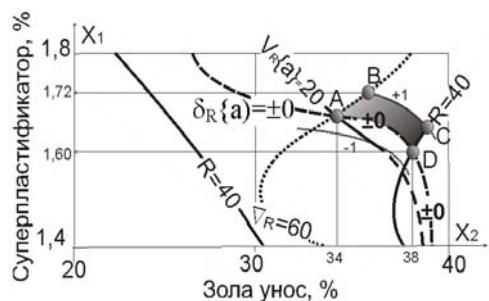


Рисунок 4 – Графическое решение задачи выбора концентраций добавок для бетонов с высокой однородностью прочности в элементе.

ВЫВОДЫ

При оптимальном управлении составом и концентрацией добавок достигается повышение равномерности полей свойств самоуплотняющегося бетона. Информация об эффективности управления пространственными полями свойств бетона обеспечивает гарантированные инженерные решения по повышению однородности свойств СУБ в конструкциях сложной конфигурации и вертикального формования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szwabowski, J. Technologia betonu samozag?szczalnego [Текст] / J. Szwabowski, J. Gołaszewski. – Krakow : Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2010. - 160 s.
2. Specification and Guidelines for self-compacting concrete [Текст]. – [S. l.] : EFNARC, 2002. – 32 p. – ISBN 0-9539733-4-4.
3. Czołgosz, R. Beton SCC i ASCC w prefabrykacji [Текст] / R. Czołgosz, W. Świerczyński // Materiały Budowlane. – 2000. – 11. – S. 21–24.
4. The application of experimental statistical models to multi-criteron design of claydite concrete / V. Voznesensky, S. Koval, T. Liashenko, V. Kushneruk // Structural Lightweight Aggregate Concrete: Proc. SEB/FIB Int. Symp. (Editors: I.Haland, T.A.Hammer, and F.Fluge). Norwegian Concrete Association, Oslo – Sundefjord, Norway, 1995. – P. 650–661.
5. Коваль, С. В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов [Текст] / С. В. Коваль. – Одесса : Астропринт, 2012. – 424 с.

Получено 15.12.2012

С. В. КОВАЛЬ, С. В. САВЧЕНКО

ВПЛИВ ДОБАВОК НА ОДНОРІДНІСТЬ МІЦНОСТІ БЕТОНУ В
БУДІВЕЛЬНОМУ ЕЛЕМЕНТИ

Одеська державна академія будівництва і архітектури

Проектування бетонних сумішей, що самоущільнюються, розтікаючись під дією власної маси, ускладнюється необхідністю забезпечення їх однорідності в будівельному елементі або конструкції, що особливо важливо для т. з. систем без резервування – резервуарів, екранів, трубопроводів тощо. Оцінка впливу добавок (суперпластифікатора і золи-виносу) на показники неоднорідності полів властивостей бетону в елементі проведена з використанням статистичних моделей. Показана ефективність добавок з позиції зменшення систематичної (гравітаційної) і випадкової складових полів неоднорідності міцності бетону в стовпчастому елементі вертикального формування.

бетон, що самоущільнюється, однорідність, наповнювач, суперпластифікатор

SERGIJ KOVAL, SVITLANA SAVCHENKO

INFLUENCE OF ADDITIVES ON HOMOGENEITY OF CONCRETE STRENGTH
IN ELEMENTS

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

Design of self-compacting concrete is complicated by the need to ensure their homogeneity in the building element or structure, which is especially important for the so-called non-redundant systems – tanks, screens, pipes, etc. Assessing the impact of supplements (superplasticizer and fly ash) on the parameters of the inhomogeneity of the fields of concrete properties in the elements was carried out with the use of statistical models. The effectiveness of supplements had shown from a position of reduction of the systematic position (gravity) and the random components of the fields of inhomogeneity of the concrete strength in the columnar element of vertical molding.

self-compacting concrete, homogeneity, additive, superplasticizier

Коваль Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии будильных материалов. Научные интересы: будильное материаловедение, модифицированные бетоны.

Савченко Светлана Валентиновна – кандидат технических наук, доцент Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии будильных материалов. Научные интересы: термодинамика, процессы прискоренного тверднения бетонов.

Коваль Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии строительных материалов. Научные интересы: строительное материаловедение, модифицированные бетоны.

Савченко Светлана Валентиновна – кандидат технических наук, доцент Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии строительных материалов. Научные интересы: термодинамика, процессы ускоренного твердения бетонов.

Sergij Koval – DrSc(Eng), Professor, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Processes and Apparatuses in the Technology of Building Materials Department. Scientific interests: building materials science, modified concretes.

Svitlana Savchenko – PhD (Eng.), Assistant Professor, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Department of Processes and Apparatuses in the Technology of Building Materials. Scientific interests: thermodynamics, speed-up hardening of concrete.

УДК 666.972.5

А. Н. ЕФРЕМОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА В БЕТОНАХ ГРАНИТНЫМ ОТСЕВОМ

Исследовано влияние содержания фракции 0–0,16 мм, пылевидных и глинистых примесей на подвижность смесей марок П1–П5 и прочность обычных бетонов с использованием мелкого заполнителя из гранитных отсевов. Установлена целесообразность замены до 50 % кварцевого песка отсевами гранита фракции 0–5 мм, особенно в смесях марок П3–П5 с добавками суперпластификаторов «Miraplast FK 63-17» и «Adium-130». Показано, что содержание в отсевах до 5 % фракции 0–0,16 мм повышает, а до 10 % не снижает прочность бетонов.

мелкий заполнитель бетонов, гранитные отсевы, подвижность смесей и прочность бетонов, влияние суперпластификаторов

ВВЕДЕНИЕ

В Донецкой обл. расположены мощные камнедробильные предприятия, в отвалах которых скопились сотни миллионов тонн отсевов камнедробления, в основном фракции 0–5 мм. При определенных условиях они могут заменить кварцевый песок в бетонах.

Основным недостатком отсевов является нестабильность гранулометрического состава, особенно содержания пылевидной фракции с размером частиц менее 0,16 мм. Именно эта фракция является вредной, например, в мелком заполнителе для бетонов. Она повышает водопотребность бетонных смесей, наиболее мелкие ее частицы, соизмеримые по размеру с глинистыми, снижают сцепление между цементным камнем и заполнителями. Поэтому содержание фракции менее 0,16 мм в песках из отсевов должно составлять не более 15 % [1].

При надлежащем и своевременном контроле содержания щебенистая фракция не будет влиять на качество отсевов как мелкого заполнителя в бетонах, т.к. может быть отнесена к крупному заполнителю при соответствующей корректировке состава бетонной смеси. Тем не менее, согласно требованиям [1–3] для бетонов в мелком заполнителе из отсевов дробления содержание щебенистой (гравийной) составляющей не должно превышать в 15 %.

В последние годы в бетонной технологии произошли значительные перемены, связанные, в основном, с использованием высокоэффективных суперпластификаторов. Их применение вносит существенные корректизы во многие положения классического бетоноведения. Так, дефлокулирующее влияние суперпластификаторов изменило взгляды на предельное содержание дисперсных наполнителей бетонов, на минимальный размер зерен крупного заполнителя и т. п. Кроме того, отсевы различных горных пород могут по-разному влиять на технологические и эксплуатационные свойства бетонов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Уточнить влияние содержания фракции 0–0,16 мм и максимальной крупности отсевов гранита на технологические и эксплуатационные свойства бетонов, определить возможность замены кварцевового песка отсевом в бетонах с суперпластификаторами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве компонентов бетонных смесей применяли: цемент ПЦ II/БШ-400 Авросиевского завода, отсев гранита и гранитный щебень фракции 5–20 мм Тельмановского карьера, Краснолиманский кварцевый песок с модулем крупности 1,2 и содержанием пылевидных и глинистых примесей 2,1 %. Для пластификации бетонных смесей использовались суперпластификаторы: немецкий «Мурапласт FK 63-17» и испанский «Адиум-130» в виде растворов 18 %-ной концентрации. Для сравнения испытывалось влияние на подвижность российского суперпластификатора С-З, но его дозировка в воду производилась в сухом виде. Исследования проводились по стандартным методикам.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследован гранулометрический состав 15 проб отсевов гранита Тельмановского карьера (табл. 1). Анализ полученных данных свидетельствует о значительной нестабильности гранулометрического состава отсевов. Так, содержание щебенистой фракции с размером зерен крупнее 5 мм колеблется в исходных пробах отсевов от 1,6 до 14,6 % (среднее значение – 7,0). Содержание дисперсной фракции 0–0,16 мм распределяется более равномерно и составляет 9,5–14,8 % (среднее значение – 11,9). Модуль крупности песчаной фракции отсевов с размером зерен до 5 мм изменяется от 2,83 до 3,45 (среднее значение – 3,12), т. е. согласно [4], она относится к пескам крупным или повышенной крупности.

Таблица 1 – Гранулометрический состав, модуль крупности – M_k , насыпная плотность – ρ_0 отсевов и содержание в них пылевидной и глинистой составляющей – ПГ

Остаток, %, на ситах с ячейкой, мм							ρ_0 , кг/м ³	Мк для фр. 0–5 мм	Содержание ПГ в общих пробах, %
5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	дно			
1,6–14,6	25,0–37,5	13,5–21,1	8,6–21,8	5,4–15,4	8,0–14,1	9,5–14,8	1 490–1 550	2,83–3,43	3,5–4,9

Если относить зерна размером менее 0,16 мм только к песчаной фракции 0–5 мм, то ее доля увеличивается до 11,1–15,0 % (среднее значение – 12,7). Т. е. по содержанию как щебенистой, так и дисперсной фракций отсевы удовлетворяют требованиям стандартов [1–3].

Насыпная плотность исходных проб отсевов составляет 1 490–1 550 кг/м³ (среднее значение – 1 520 кг/м³). Она растет по мере увеличения содержания щебенистой фракции, что объясняется более плотной упаковкой зерен отсевов. Насыпная плотность песчаной фракции 0–5 мм заметно ниже и изменяется от 1 440 до 1 480 кг/м³ (среднее значение – 1 460 кг/м³).

Наиболее вредной составляющей дисперсной фракции мелкого заполнителя бетонов является ее пылевидная и глинистая часть, которая определяется, например, методом отмучивания по методике [5]. Результаты исследований показывают, что для исходных проб отсевов содержание пылевидных и глинистых частиц сравнительно стабильно и колеблется от 3,5 до 4,9 % (среднее – 4,2 %) по массе, что составляет 32,0–37,6 % от общего содержания дисперсной фракции с размером зерен менее 0,16 мм.

Исследовано влияние содержания дисперсной фракции 0–0,16 мм на подвижность мелкозернистых смесей и свойства бетонов. Из отсева предварительно отсеивалась фракция 0–0,16 мм. Бетонные смеси имели номинальный состав «цемент+отсев гранита = 1+3» по массе. Расход воды был постоянным при В/Ц = 0,46 и соответствовал нормальной консистенции смеси (105–115 мм) для стандартного раствора «цемент + песок = 1+3» при определении марочной прочности цементов [6]. За эталон принималась смесь на отсеве, не содержащем дисперсную фракцию. Изучалось влияние 5, 10 и 20 % добавки дисперсной фракции от общей массы отсева. Составы и свойства бетонных смесей приведены в табл. 2, где под чертой даны фактические составы смесей, рассчитанные по их фактической средней плотности.

Анализ полученных данных показывает, что введение дисперсной составляющей и увеличение ее содержания снижает подвижность смесей, т. е. соблюдается общая закономерность, связанная с повышением трения между минеральными частицами в результате увеличения их поверхности и уменьшением толщины водных оболочек вокруг них, выполняющих роль гидродинамической смазки. Так, введение 20 % фракции 0–0,16 мм уменьшает осадку стандартного конуса [7] с 2,1 до 0,7 см. При этом средняя плотность смеси понижается с 2 409 до 2 323 кг/м³. Это связано, во-первых, с уменьшением фактического расхода цемента с 540 до 521 кг/м³, плотность которого равна 3,1 кг/л и заменой его менее плотным гранитом с плотностью 2,62 кг/л. Во-вторых, с повышением содержания дисперсной части гранита увеличивается объем теста из смеси цемента с пылевидным гранитом и воды.

Таблица 2 – Влияние содержания фракции 0–0,16 мм отсевов на свойства мелкозернистых бетонов

№ п/п	Расход волях массы – над чертой, в кг/м ³ под чертой			Средняя плотность смеси, кг/м ³	Подвижность, смеси, см	Расплыв на встряхивающем столике, мм		
	цемента	гранита фракций, мм						
		0–0,16	0,15–5	воды				
1	<u>1,00</u> 540	0	<u>3,00</u> 1 620	<u>0,46</u> 248	2 409	2,1	115	
2	<u>1,00</u> 539	0,15 81	<u>2,85</u> 1 535	<u>0,46</u> 248	2 403	1,9	114	
3	<u>1,00</u> 527	0,30 158	<u>2,70</u> 1 424	<u>0,46</u> 243	2 352	1,1	112	
4	<u>1,00</u> 521	0,6 313	<u>2,40</u> 1 250	<u>0,46</u> 240	2 323	0,8	111	

Добавка дисперсной части гранита в количестве 10 % от массы отсева не снижает прочность мелкозернистого бетона (рис. 1), а ее введение до 5 % даже увеличивает прочность примерно на 12 %. Это

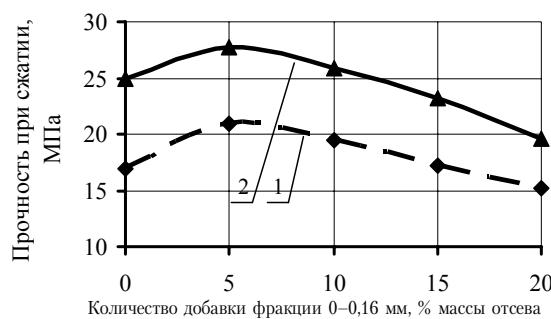


Рисунок 1 – Зависимость прочности мелкозернистого бетона на гранитном отсеве 0,16–10,0 мм с В/Ц = 0,46 от содержания дисперсной фракции 0–0,16 мм: 1, 2 – соответственно прочность после 7 и 28 суток нормального твердения.

связано, вероятно, со снижением макропористости бетона в результате увеличения объема камня вяжущего (цемент + пылевидная часть + вода), более полно заполняющего пустотность между зернами отсева.

При дальнейшем увеличении содержания дисперсной части в отсеве до 20 % прочность мелкозернистого бетона уменьшается прямоопропорционально и составляет 79 % от бетона, изготовленного на отсеве без фракции 0–0,16 мм.

Для расчета составов бетонов и растворов важнейшей характеристикой является зависимость подвижности смесей от расхода воды. На рис. 2 приведены результаты исследования подвижности

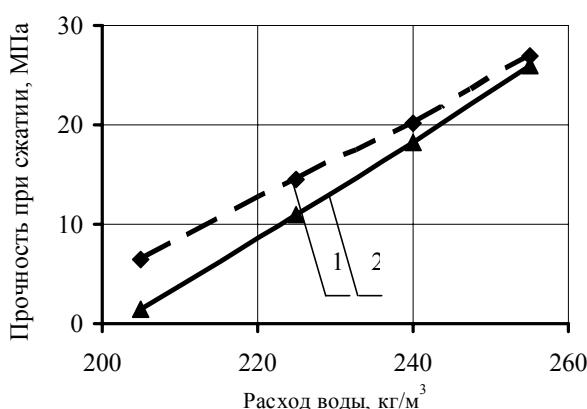


Рисунок 2 – Зависимость подвижности бетонных смесей от расхода воды: 1 и 2 – соответственно смеси на кварцевом песке и гранитном отсеве.

обычных бетонных смесей номинального состава «цемент + гранитный щебень фракции 5–20 мм + мелкий заполнитель = $400 + 1\ 200 + 700$ кг/м³». Сравнивалась подвижность смесей, в которых в качестве мелкого заполнителя использовался гранит фракции 0–5 мм с модулем крупности 2,83 и Краснолиманский кварцевый песок. Искусственно содержание дисперсной фракции менее 0,16 мм в отсеве подогнано до 10 %. Расход воды в обоих видах смесей изменялся от 205 до 255 л.

Установлено, что при минимальном и одинаковом расходе воды смеси на кварцевом песке, несмотря на значительно большую дисперсность последнего, характеризуются большей подвижностью, чем смеси, в которых кварцевый песок заменен гранитным отсевом. Так, при расходе воды 205 л/м³ подвижность смеси на кварцевом песке составляет 6 см, а на отсеве – 1,5 см. При дальнейшем увеличении расхода воды эта разница сглаживается и для литьих смесей подвижностью П4-П5 (осадка конуса – свыше 16 см) она составляет 1–2 см.

Теоретически водопотребность более грубодисперсного отсева, наоборот, должна быть ниже, чем у очень мелкого кварцевого песка. Поэтому наблюдаемое противоречие, наиболее вероятно, можно объяснить тем, что отсев имеет зерна угловатой формы, в отличие от частиц песка с гладкой, окатанной поверхностью. Поэтому при малом расходе воды, когда ее прослойки между зернами цементно-песчаного раствора тонкие, межзерновое трение между частицами отсева выше, а подвижность бетонных смесей, при прочих равных условиях, ниже.

Отмеченная специфика разницы в подвижности бетонных смесей на кварцевом песке и отсеве гранита сохраняется и при использовании пластифицирующих добавок. Так, при низком расходе однотипных суперпластификаторов – немецкого «Мурапласт FK 63-17» и испанского «Адиум-130», когда прослойки «гидродинамической смазки» между частицами цемента и мелкого заполнителя тонкие, эта разница выше (рис. 3). При увеличении расхода добавок и доведении подвижности до П5 эта разница практически нивелируется.

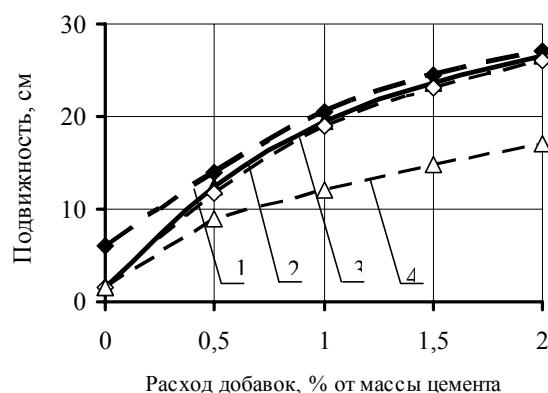


Рисунок 3 – Зависимость подвижности бетонных смесей от содержания добавок пластификаторов: 1 и 2 – смеси соответственно на кварцевом песке и отсеве гранита с добавкой «Мурапласт FK 63-17», 3 и 4 смеси на отсеве гранита с добавками соответственно «Адиум-130» и С-3.

Следует отметить, что характер влияния количества российского суперпластификатора С-3 на разжижение бетонных смесей примерно такой же, однако эффект пластификации существенно ниже. Так, если при введении 1,5–2,0 % С-3 в пересчете на сухое вещество подвижность бетонной смеси увеличивается от марки П1 до П3-П4, то остальные пластификаторы повышают ее до П5 при расходе в 5,5 раза меньшем (в пересчете на сухое вещество). Эффект пластификации добавок «Мурапласт FK 63-17» и «Адиум-130» примерно одинаков.

Сравнительные испытания зависимости подвижности бетонных смесей и прочности обычных тяжелых бетонов с использованием в качестве мелкого заполнителя кварцевого песка, исходного и промытого (содержание фракции 0–0,16 мм – 8,1%, содержание отмучиваемых пылевидных и глинистых примесей – 0,4 %) отсевов фракций 0–2,5 и 0–5 мм показали (табл. 3), что замена исходного отсева гранита промытым практически не влияет на подвижность и прочность бетона (небольшую разницу в показателях свойств смеси и бетона можно отнести за счет ошибки опыта).

Увеличение максимальной крупности исходного отсева с 2,5 до 5,0 мм повышает подвижность смеси и прочность бетона, хотя и незначительно. Замена 50 % исходного отсева гранита фракции 0–5 мм

Таблица 3 – Влияние замены кварцевого песка различными отсевами гранита на подвижность (П) обычных бетонных смесей и прочность бетонов при сжатии (Рсж.)

№ пп	цемент*	песок кварцевый	Расход материалов, кг/м ³					П, смеси, см	Рсж., МПа, после 28 суток НТ*		
			гранитные отсевы			гранит 5–20 мм	вода	мурапласт FK 88			
			0–2,5 мм немытый	0–2,5 мм мытый	0–5 мм немытый						
1	340	630	–	–	–	1 170	205	–	6	22,9	
2	340	–	630	–	–	1 170	205	–	0,7	24,1	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
3	340	–	–	630	–	1 170	205	–	0,5	23,9	
4	340	–	–	–	630	1 170	205	–	1,5	25,8	
5	340	315	–	–	315	1 170	205	–	4,5	24,5	
6	340	630	–	–	–	1 170	205	1,7	12	23,3	
6	340	–	630	–	–	1 170	205	1,7	9,5	25,7	
8	340	315	–	–	315	1 170	205	1,7	11,5	24,8	
9	340	315	–	–	315	1 170	205	3,4	14	27,9	

*Примечание: НТ – нормальные условия твердения.

соответствующим количеством кварцевого песка, особенно в пластифицированных, высокоподвижных смесей практически ликвидируют разницу в консистенции бетонных смесей, при этом прочность бетона увеличивается на 7–10 %.

Увеличение максимальной крупности исходного отсева с 2,5 до 5,0 мм повышает подвижность смеси и прочность бетона, хотя и незначительно. Замена 50 % исходного отсева гранита фракции 0–5 мм соответствующим количеством кварцевого песка, особенно в пластифицированных, высокоподвижных смесей практически ликвидируют разницу в консистенции бетонных смесей, при этом прочность бетона увеличивается на 7–10 %.

ВЫВОДЫ

- отсевы гранита Тельмановского карьера характеризуются значительной нестабильностью гранулометрического состава и для точной дозировки крупного и мелкого заполнителей бетонов из них дополнительно необходимо отделять фракцию крупнее 5 мм;
- содержание в отсевах фракции 0–0,16 мм в количестве 10 % от массы отсева не снижает прочность бетона при неизменном В/Ц, а ее введение до 5 % даже увеличивает прочность примерно на 12 %, что связано, вероятно, со снижением макропористости бетона в результате увеличения объема камня вяжущего;
- в отличие от частиц кварцевого песка с окатанной поверхностью, отсевы имеют зерна угловатой формы, вследствие чего, особенно в смесях марок П1–П2, когда ее прослойки между зернами цементно-песчаного раствора тонкие, межзерновое трение между частицами отсева выше, а подвижность бетонных смесей, при прочих равных условиях, ниже;
- смешение отсевов фракции 0–5 мм с мелким кварцевым песком в соотношении 1:1, особенно в бетонных смесях марок П3–П5 позволяет практически полностью избавиться от отрицательного влияния отсевов на подвижность бетонных смесей и при одинаковых В/Ц прочность таких бетонов увеличивается на 7–10 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ДСТУ Б В.2.7-210:2010. Пісок з відсівів дроблення вивержених гірських порід для будівельних робіт. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-210:2009 ; чинні з 29.11.2010. – К. : Мінрегіонбуд України, 2011. – 13 с.
2. ДСТУ Б В.2.7-29-96. Дрібні заповнювачі природні, із відходів промисловості, штучні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Класифікація [Текст]. – Введ. вперше ; чинні з 14.09.95. – К. : Держкоммістобудування України, 1996. – 16 с.
3. ДСТУ Б В.2.7-232:2010. Пісок для будівельних робіт. Методи випробувань [Текст]. – Введ. вперше (зі скасуванням ГОСТ 8735-88) ; чинні з 05.05.2010. – К. : Мінрегіонбуд України, 2010. – 44 с.
4. ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск [Текст]. – Введ. вперше (зі скасуванням ГОСТ 310.1-76, 310.4-81) ; чинні з 01.12.2009. – К. : Мінрегіонбуд України, 2010. – 22 с.
5. ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000). Суміші бетонні. Методи випробувань [Текст]. – На заміну ГОСТ 10181.0-81 – ГОСТ 10181.0-81 ; введ. 31.01.2002. – К. : Держкомітет архітектури, будівництва і житлової політики України, 2002. – 28 с.

Получено 16.12.2012

О. М. ЄФРЕМОВ

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ЗАМІНИ КВАРЦОВОГО ПІСКУ В БЕТОНАХ

ГРАНІТНИМ ВІДСІВОМ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено вплив вмісту фракції 0–0,16 мм, пиловидних і глинистих домішок на рухливість суміші марок П1-П5 і міцність звичайних бетонів з використанням дрібного заповнювача з гранітних відсівів. Встановлена доцільність заміни до 50 % кварцового піску відсівами граніту фракції 0–5 мм, особливо у сумішах марок П2-П5 з добавками суперпластифікаторів «Muraplast FK 63-17» і «Adium-130». Показано, що вміст у відсівах до 5 % фракції 0–0,16 мм підвищує, а до 10 % не знижує міцність бетонів. **дрібний заповнювач бетонів, гранітні відсіви, рухливість суміші та міцність бетонів, вплив суперпластифікаторів**

ALEXANDER YEFREMOV

EVALUATION OF POSSIBILITY OF REPLACEMENT OF QUARTZ SAND IN CONCRETES GRANIT SIFTING OUT

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Influence of the maintenance of fraction of 0–0,16 mm, the dust and clay impurity on mobility of mixes of marks P1-P5 and strength of usual concrete with use of a small filler from granite eliminations have been analyzed. The expediency of replacement to 50 % quartz sand by eliminations fraction of 0–5 mm of granite, especially in mixes of marks P3-P5 with additives of superplasticizers «Muraplast FK 63-17» and «Adium-130» have been found out. It has been shown that the maintenance in eliminations to 5 % raised fractions of 0–0,16 mm, and to 10 % did not reduce strength of concrete.

a small filler of concrete, granite elimination, mobility of mixes and durability of concrete, influence of supersofteners

Єфремов Олександр Миколайович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: в'яжучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Ефремов Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Alexander Yefremov – DrSc (Eng), Professor, Technology of Building Constructs, Articles and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: binders and concretes on the basis of industrial waste; heat-resistant concretes.

УДК 666.974.2

Т. П. КИЦЕНКО

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Исследованы термомеханические свойства огнеупорных алюмосиликатных жидкостекольных бетонов с добавками шамотно-каолиновой пыли и термоактивированного каолина с отвердителями, не являющимися плавнями по отношению к заполнителям. Установлено, что ввод в состав бетона добавки шамотно-каолиновой пыли не снижает его термомеханические свойства. Разработанные алюмосиликатные бетоны характеризуются высокими термомеханическими свойствами и низкой себестоимостью по сравнению с рядовыми шамотными бетонами.

алюмосиликатные огнеупорные бетоны, жидкое стекло, термомеханические свойства, шамотно-каолиновая пыль, шамот, отвердитель

Огнеупорные материалы являются важнейшим технологическим продуктом. Их мировое производство достигло 25 млн. т в год, что в стоимостном выражении составляет более 25 млрд долларов США. За последние 45 лет в структуре производства огнеупорных материалов произошли кардинальные изменения, связанные с повышением роли огнеупорных бетонов. Так в США, Японии доля бетонов в общем объеме потребления огнеупоров за этот период возросла в 10–30 раз и достигла уровня 40–45 %. В странах СНГ доля бетонов в общем объеме потребления огнеупоров примерно вдвое ниже [1–3].

В современных исследованиях по разработке и совершенствованию огнеупорных бетонов можно выделить следующие основные направления: 1) создание новых, относительно дешевых вяжущих веществ для получения огнеупорных бетонов; 2) максимальное использование различных отходов промышленности в составе бетонов; 3) разработка низко- и особонизкоцементных бетонов.

Носителем огнеупорных свойств бетонов являются заполнители. Роль вяжущего 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 особонизкоцементных бетонов (стандартами США (ASTM C-401-91) и Европейского Союза (ENV-1402) к ним отнесены композиции, содержащие не более 2,5 % CaO) [1, 4, 5].

Одними из наиболее распространенных в отечественной промышленности являются алюмосиликатные жидкостекольные огнеупорные бетоны. Алюмосиликатные огнеупоры отличаются невысоким и стабильным при нагреве коэффициентом линейного температурного расширения, высокой механической прочностью в холодном и нагретом состояниях, отсутствием гидратации и склонности к разупрочнению при хранении в обычных воздушно-влажностных условиях, сравнительной доступностью и невысокой стоимостью сырья. Недостатком жидкостекольных бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки) содержат 0,5–5,0 % плавней, которые образуют легкоплавкие эвтектики, что снижает термомеханические свойства бетона.

В Донбасской национальной академии строительства и архитектуры разработаны алюмосиликатные жидкостекольные вяжущие композиции с отвердителями, не являющимися плавнями по отношению к алюмосиликатным заполнителям. Примером таких вяжущих являются жидкостекольные композиции с термоактивированным каолином и шамотно-каолиновой пылью (ШКП).

Такие композиции проявляют высокую активность при их затворении низкомодульным жидким стеклом.

На основе разработанных вяжущих с использованием в качестве заполнителя шамота ШКН-2 и муллитокорунда подобраны составы виброформованных бетонов, основные термомеханические свойства которых приведены в табл.

Таблица – Основные термомеханические свойства алюмосиликатных бетонов

Предел прочности при сжатии, МПа				Средняя плотность, кг/м ³		Открытая пористость, %		Огнеупорность, °C	Температура деформации под нагрузкой, °C		
				после прогрева при температуре, °C					начало	40 %	
Шамотный бетон											
20	110	800	1 400	110	1 400	110	1 400				
14,7	27,6	33,5	37,8	2 119	2 064	22,5	18,2	1 760	1 305	1 360	
Шамотный бетон с добавкой ШКП											
12,4	25,2	26,5	34,8	2 104	2 049	22,3	18,4	1 750	1 305	1 360	
Муллитокорундовый бетон											
16,4	26,7	30,7	39,0	2 760	2 720	24,2	21,5	1 950	1 420	1 780	

Проведенные исследования показали, что дополнительное введение Na_2O в количестве 1,25–1,80 % практически не оказывается на огнеупорности алюмосиликатных бетонов. Например, по сравнению с огнеупорностью бетона на шамотном заполнителе, которая составляет 1 760 °C, огнеупорность бетона с добавкой ШКП ниже всего на 10 °C. Связано это, вероятно с относительным снижением содержания глинозема.

Огнеупорность и температура деформации под нагрузкой алюмосиликатных бетонов соизмерима с аналогичными показателями алюмосиликатных обжиговых материалов примерно с таким же содержанием глинозема. Регулирование содержания глинозема позволяет получать бетоны с одинаковыми огневыми свойствами заполнителей и вяжущей матрицы.

После твердения в нормальных условиях в течение 28 суток все бетоны характеризуются невысокой прочностью, равной 12,4–16,4 МПа. После сушки до постоянной массы при температуре 110 °C предел прочности бетонов увеличивается практически в 2 раза. Характерно, что, чем ниже гидравлическая активность бетонов в нормальных условиях, тем выше относительный прирост их прочности при сушке. После обжига при температуре 800 °C прочность бетона состава на рядовых шамотных наполнителе и заполнителях увеличивается на 105 %. Испытание алюмосиликатных бетонов в холодном состоянии после обжига при температуре 1 400 °C показали, что их прочность существенно возрастает от 137–138 % для шамотных до 146–152 % для муллитокорундовых составов.

Средняя плотность шамотного бетона после сушки составляет 2 104–2 119 кг/м³, после прогрева при 1 400 °C она снижается до 2 049–2 064 кг/м³. Снижение средней плотности происходит за счет удаления воды, связанной гидросиликатами связки и содержащейся в ШКП. Аналогичное снижение средней плотности от 2 760 до 2 720 кг/м³ характерно и для муллитокорундовых бетонов.

Открытая пористость алюмосиликатных бетонов после сушки равна 22,3–22,5 %, понижаясь после обжига соответственно на 3,9–4,3 % у шамотных и 2,7 % у муллитокорундовых бетонов.

Теплопроводность является одной из важнейших свойств футеровочных материалов как с точки зрения изоляции, так и интенсификации теплопередачи. Исследования показали, что теплопроводность алюмосиликатных бетонов (рис.) повышается по мере увеличения степени их обжига. Так, при втором нагреве и после обжига при 1 400 °C теплопроводность алюмосиликатных бетонов оказалась на 12–20 % выше, чем при первом прогреве.

С увеличением плотности и содержания Al_2O_3 алюмосиликатные бетоны становятся более теплопроводными. При нагреве до 600 °C величина коэффициента теплопроводности плавно понижается, а дальнейший подъем температуры приводит к его росту, что связано с усилением фактора излучения.

Алюмосиликатные бетоны отличаются высокой термостойкостью. Так, после 50 циклов водных теплосмен 800 °C↔20 °C шамотный бетон сохраняет свою исходную прочность. Муллитокорундовый бетон имеет более низкую термостойкость. Однако она несоизмеримо выше, чем, например, термостойкость шамотного бетона на жаростойком портландцементе. После 50 водных теплосмен бетон сохраняет 50 % исходной прочности. Предварительный обжиг обоих алюмосиликатных бетонов при

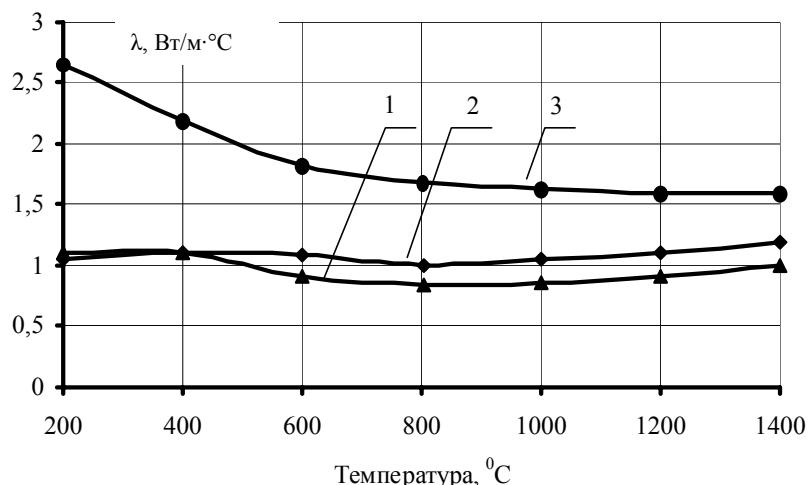


Рисунок – Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) бетонов, предварительно прогретых при температуре 1 400 °C в течение четырех часов, от температуры нагрева: 1 – шамотный бетон; 2 – тоже с ШКП; 3 – муллиторундовый бетон.

температуре 1 400 °C ведет к заметному снижению их термостойкости, что связано, вероятно, с уплотнением бетонов.

Таким образом, установлено, что разработанные алюмосиликатные бетоны характеризуются высокими термомеханическими свойствами. Ввод в состав бетона добавки ШКП не снижает его термомеханические свойства по сравнению с рядовыми шамотными бетонами. Кроме того, такие бетоны характеризуются низкой себестоимостью, так как ШКП является побочным отходом производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пивинский, Ю. Е. Керамобетоны – заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов (часть I) [Текст] / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 11–15.
- Сенников, С. Г. Состояние Российской металлургии и огнеупорной промышленности на рубеже третьего тысячелетия [Текст] / С. Г. Сенников, С. Н. Фокин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 1. – С. 49–56.
- Хорошавин, Л. Б. Огнеупорная промышленность России и ее развитие [Текст] / Л. Б. Хорошавин. – Екатеринбург : ЦНТИ, 1998. – 52 с.
- Аксельрод, Л. М. Огнеупорные бетоны нового поколения в производстве чугуна и стали [Текст] / Л. М. Аксельрод // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 8. – С. 35–42.
- 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.

Получено 17.12.2012

Т. П. КІЦЕНКО
ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОГНЕТРИВКИХ
АЛЮМОСИЛІКАТНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено термомеханічні властивості вогнетривких алюмосилікатних рідкосклляних бетонів з домішками шамотно-каолінового пилу і термоактивованого каоліну з твердниками, що не є плавнями до заповнювачів. Встановлено, що введення до складу бетону домішки шамотно-каолінового пилу не знижує його термомеханічні властивості. Розроблені алюмосилікатні бетони характеризуються високими термомеханічними властивостями та низькою собівартістю у порівнянні з рядовими шамотними бетонами.

алюмосилікатні вогнетривкі бетони, рідке скло, термомеханічні властивості, шамотно-каоліновий пил, шамот, отверджувач

TATYANA KITSENKO

THERMOMECHANICAL PROPERTIES ALUMINA-SILICATE OF FIRE-
RESISTANT CONCRETE ON THE BASIS OF THE LIQUID GLASS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Thermomechanical properties fire-resistant alumina-silicate liquid-glass concrete with additives of a kaolin dust and thermo activated kaolin with the hardeners that are not fluxes for aggregates. It has been analyzed that input in structure of concrete of an additive of a kaolin does not reduce its thermomechanical properties. The developed alumina-silicate concrete is characterized by high thermo mechanical properties and the low cost price in comparison with ordinary kaolin concrete.

alumina-silicate fire-resistant concrete, liquid glass, thermo mechanical properties, kaolin dust, chamotte, hardener

Киценко Тетяна Петрівна – к. т. н., доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вогнетривкі в'яжучі та бетони.

Киценко Татьяна Петровна – к. т. н., доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: огнеупорные вяжущие и бетоны.

Tatyana Kitsenko – PhD (Eng.), Assistant Professor, Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: fire-resistant binders and concretes.

УДК 666.972.16

Н. М. ЗАЙЧЕНКО, А. И. СЕРДЮК

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

БЕТОНЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗОЛЫ ДЛЯ МАССИВНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Рассмотрено влияние частичной замены портландцемента минеральной добавкой в виде золы-уноса ТЭС. Установлено, что с увеличением содержания золы-уноса взамен портландцемента замедляется набор прочности бетоном, особенно в ранние сроки твердения. В более поздние сроки твердения (56 суток и более) бетоны с высоким содержанием золы-уноса достигают величины нормируемой прочности, что обусловлено пущолановой реакцией и повышением степени гидратации цемента. Уменьшить замедляющее влияние золы на твердение бетона можно путем ее химической активации – при введении в состав бетона добавки ускорителя твердения в виде сульфата натрия. При замене портландцемента золой-уносом ТЭС до 60 % температура бетона при твердении значительно снижается. Максимальная температура бетона в центре массива +38 °С достигается через 60 часов твердения. При этом максимальный температурный градиент между центром массива и его периферией не превышает 6,3 °С.

бетон, портландцемент, зола-унос, твердение, прочность при сжатии, термическое трещинообразование

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Современные высококачественные модифицированные бетоны (High Performance Concrete), отвечаая задачам технического прогресса, позволяют существенно снизить материалоемкость и повысить эффективность строительства. Вместе с тем, достаточно высокое содержание цемента (обычно 450–500 кг/м³), низкое значение В/Ц в таких бетонах может служить причиной снижения долговечности конструкций, особенно массивных, вследствие трещинообразования, вызванного термическими напряжениями, аутогенной усадкой [1]. Температурные деформации обусловлены влиянием тепловыделения цемента на температурный режим бетона, колебаниями температур наружного воздуха и условиями теплообмена конструктивных элементов с окружающей средой. Кроме того, определенный вклад в появление трещин вносят наличие разной массивности конструкций по высоте, сложная геометрическая форма в горизонтальных сечениях и применение при строительстве бетонов высоких классов.

Для предотвращения термического трещинообразования в бетонных массивах принимают меры, направленные на уменьшение саморазогрева бетона и обеспечение благоприятного температурно-влажностного режима при его твердении. Применение в составе бетона активных минеральных добавок в повышенном количестве взамен эквивалентной дозы портландцемента в сочетании с эффективными пластификаторами может обеспечить получение бетонов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Минеральные добавки являются неотъемлемым компонентом современных растворов, бетонов, сухих строительных смесей. Их применение позволяет снизить содержание клинкерного цемента, модифицировать состав новообразований камня вяжущего, повысить плотность структуры, и, как следствие, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных условиях эксплуатации [2]. В настоящее время источником минеральных добавок для бетонов в основном являются побочные отходы промышленности. К таким производствам, где объем побочных продуктов достигает несколько

миллионов тонн в год, относятся тепловые электростанции, предприятия угледобычи, камнедробления, металлургическое производство и др. [3].

Ежегодный выход золы-уноса в мире составляет около 650 млн т. В то же время нестабильность зол ТЭС по свойствам – дисперсности, химическому и минеральному составам, содержанию оксидов и щелочных металлов и несгоревшего топлива, а также пущолановой активности сдерживает их применение при производстве бетона [4]. Так, американские стандарты ограничивают содержания золы в составе цементирующего материала – не более 25 % [5]. Однако, по мнению Р. К. Mehta [6], обязательным условием получения бетонов НРС является применение в их составе пущолановых добавок в большом количестве взамен части цемента. При традиционной дозировке золы-уноса (15–20 %) не решаются проблемы повышения сульфатостойкости бетона, стойкости к щелочной коррозии заполнителя и термического трещинообразования. В этой связи разработаны составы бетонов с высоким содержанием золы-уноса – *High-Volume Fly Ash Concrete (HVFAc)*. Достижение такими бетонами высоких показателей физико-механических свойств и долговечности основывается на следующих принципах: расход золы не менее 50 % в составе вяжущего; содержание воды затворения не более 130 л/м³; расход портландцемента не более 200 кг/м³; водовяжущее отношение менее 0,3 (обязательное применение суперпластификаторов); применение воздухововлекающих добавок для обеспечения морозостойкости бетона; частичная замена золы-уноса на более реакционный микрокремнезем для обеспечения ранней прочности бетона [6–9].

Зола-унос улучшает свойства бетона по трем направлениям: 1 – снижение расхода воды при обеспечении такой же подвижности смеси; 2 – увеличение объема цементной пасты, что вызывает повышение удобоукладываемости; 3 – модифицирование состава продуктов гидратации цемента в результате пущолановой реакции с гидроксидом кальция и связывания щелочей [6].

С увеличением количества золы-уноса взамен части портландцемента текучесть пасты повышается. В системах без суперпластификатора текучесть цементной пасты во многом определяется электростатическим взаимодействием между частицами. Величина электрокинетического потенциала частиц золы составляет $\zeta = -12 \dots -14$ мВ, для частиц портландцемента $\zeta = +2,17$ мВ. При небольшом содержании золы в составе цементной пасты частицы золы и цемента флокулируют вследствие электростатического притяжения, что обуславливает снижение подвижности пасты. В случае, когда расход золы высокий, в системе преобладает отрицательный интегральный заряд частиц, при этом происходит их электростатическое отталкивание, что обеспечивает повышение подвижности пасты [10].

Данный эффект связан также со снижением трения в дисперсии между сферическими частицами золы, оптимизацией гранулометрического состава смеси цемента с золой, а также увеличением количества вяжущей части в бетонной смеси (зола имеет меньшую истинную плотность, чем портландцемент) [11].

В то же время зола-унос, как правило, замедляет рост прочности бетона в раннем возрасте, особенно при высоком содержании [6, 8, 12]. Для устранения этого нежелательного явления применяют различные способы активации золы: механическое измельчение, термоактивацию (автоклавную обработку бетона), химическую (сульфатную и щелочную) активацию, сепарацию для снижения содержания углерода за счет трибоэлектростатической обработки и/или воздушной классификации для выделения наиболее реакционной мелкой фракции ($d \sim 5$ мкм, ППП = 0,8 %). В последнем случае качество классифицированной золы-уноса приближается к качеству кондиционной кремнеземистой пыли.

Канадским ученым Malhotra V. M. [8] показано, что при сочетании большого содержания золы-уноса с добавкой суперпластификатора можно получить высокопрочный бетон, характеризующийся низкой проницаемостью, уменьшенным тепловыделением – для крупных колонн и других массивных конструкций. Такие бетоны обладают также очень высокой стойкостью к действию хлоридов и сульфатов. Применение золы-уноса в бетоне в больших количествах отвечает также основным принципам так называемого устойчивого развития (sustainable development), основанного на эффективном использовании природных ресурсов и охраны окружающей среды.

Целью работы является разработка составов, исследование процессов твердения и прочности бетонов с высоким содержанием золы-уноса взамен части портландцемента.

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

- вяжущее вещество: портландцемент (ПЦ) Балаклеевского комбината СЕМ I-42,5 N;
- заполнители: щебень (Щ) гранитный фракции 5–20 мм; песок (П) кварцевый Краснополянского месторождения ($M_{kp} = 2,2$);

- минеральная добавка: зола-унос (ЗУ) Углегорской ТЭС;
- суперпластификатор (СП) – акрилатный полимер Dynamon SR-3.

Твердение бетонов с высоким содержанием золы-уноса. Для исследования влияния расхода добавки золы-уноса на твердение бетона запроектировано три серии составов со значением водовяжущего отношения $B/(ПЦ+ЗУ) = 0,40; 0,45$ и $0,50$. При этом в каждой серии предусмотрено по пять составов, в которых замена портландцемента золой составляет соответственно 0; 15; 30; 45 и 60 % (табл. 1).

Таблица 1 – Состав бетонных смесей

Серия	№	ЗУ, %	$B/(ПЦ+ЗУ)$ (B/B)	Расход материалов, кг/м ³						Объем теста вяжущего, л
				В, л	ПЦ	ЗУ	Щ	П	СП, л	
А	1	0	0,40	190	494	—	734	990	6,0	356,5
	2	15			420	74	723	970		366,5
	3	30			346	148	714	956		376,5
	4	45			272	222	700	940		386,5
	5	60			198	296	692	920		396,5
Б	1	0	0,45	195	449	—	746	1 000	6,0	347
	2	15			382	67	734	990		355
	3	30			315	134	725	972		365
	4	45			247	202	715	960		374
	5	60			180	269	705	945		382
С	1	0	0,50	206	425	—	734	990	6,0	348,0
	2	15			361	64	728	972		357,0
	3	30			298	128	720	963		366,0
	4	45			234	191	707	948		374,5
	5	60			170	255	698	935		383,0

Кинетику твердения бетонов в нормальных условиях исследовали в диапазоне времени от трех до 56 суток после формования. Установлено, что в проектном возрасте (28 суток) максимальное значение предела прочности при сжатии имеют бетоны без золы-уноса (рис. 1). При этом, зависимость прочности от содержания золы-уноса носит линейный характер и описывается уравнением $y = ax - b$.

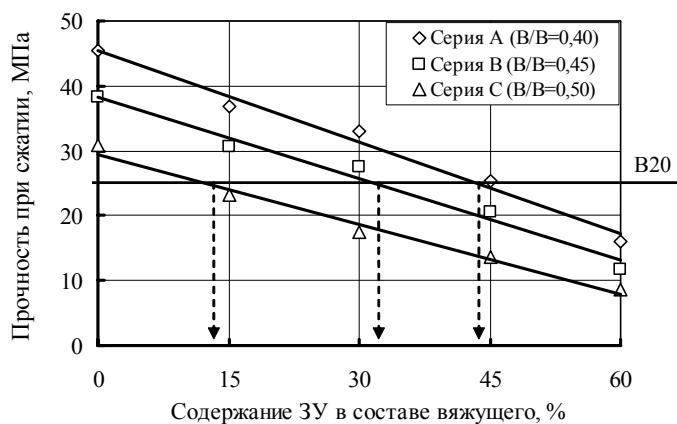


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии бетона от содержания золы-уноса в составе вяжущего (28 суток нормального твердения).

Для оценки влияния золы на достижение заданного уровня проектной прочности принята величина, характерная для большей части производимых товарных бетонов – 20 МПа. Исходя из зависимостей, представленных на рис. 1, заданный уровень прочности достигается при содержании золы не более 44 % в бетоне с водовяжущим отношением 0,40. При значении B/B соответственно 0,45 и 0,50 максимальный расход золы не превышает 32 и 14 %.

В то же время известно, что массивные бетонные конструкции используют, в основном, в проектах различных гидротехнических сооружений. Для гидротехнического бетона проектный класс бетона происходит пущолановая реакция аморфного кремнезема и глинозема золы-уноса с гидроксидом

кальция. При этом образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, уплотняющие и упрочняющие микроструктуру бетона. Таким образом, исходя из данных, приведенных на рис. 2, достижение заданной прочности 20 МПа обеспечивается при значительно большем содержании золы в бетонах, которые твердели в течение 56 суток.

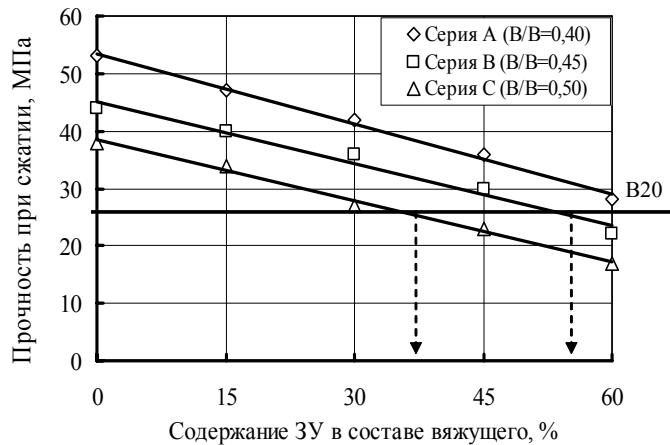


Рисунок 2 – Зависимость предела прочности при сжатии бетона от содержания золы-уноса в составе вяжущего (56 суток нормального твердения).

Замедляющее действие золы-уноса на твердение бетона проявляется особенно в ранние сроки – до семи суток. Так, бетон контрольного состава А-1 ($B/B = 0,40$; содержание золы-уноса 0 %) достигает предела прочности при сжатии 20 МПа примерно через шесть суток нормального твердения (рис. 3).

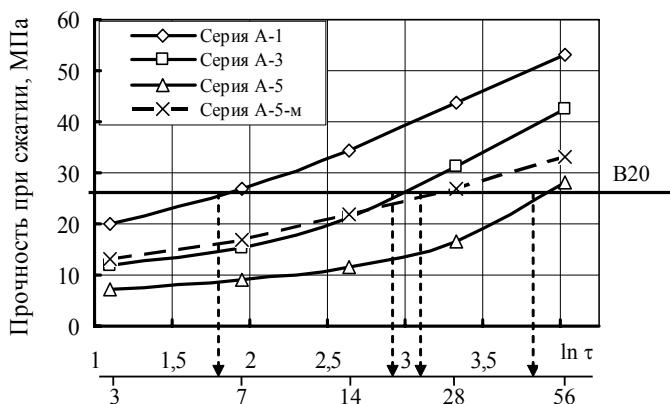


Рисунок 3 – Кинетика роста прочности бетона в нормальных условиях: серия А-5-м: состав бетона серии А-5 с добавкой ускорителя твердения – сульфат натрия (1,5 % от массы вяжущего).

При содержании золы в количестве 30 % взамен портландцемента (состав А-3) такая прочность достигается бетоном только через 18 суток, а при содержании золы 60 % (состав А-5) – через 40–42 суток.

Снизить замедляющее влияние золы на твердение бетона можно путем ее химической активации – при введении в состав бетона добавки ускорителя твердения в виде сульфата натрия. В этом случае твердение бетона ускоряется, и состав А-5 достигает прочности 20 МПа через 22 суток.

Прогнозирование критерия термической трещиностойкости бетонов с высоким содержанием золы-уноса. Несомненный интерес представляет вопрос о том, в какой мере замена обычного портландцемента минеральной добавкой в виде золы-уноса ТЭС повлияет на термическую трещиностойкость бетона. Важно также установить, насколько снижение расхода цемента, уменьшающее тепловыделение бетона, оказывается эффективным в смысле повышения его термической трещиностойкости. Дело в том, что при малых расходах цемента предельная растяжимость бетона может оказаться столь низкой, что, несмотря на малое тепловыделение, трещиностойкость бетона окажется пониженной.

О трещиностойкости бетона как материала можно судить по безразмерной величине критерия термической трещиностойкости [13]:

$$K_T = \frac{\varepsilon_{np} \cdot C \cdot \rho_b}{Q \cdot \alpha},$$

где ε_{np} – предельная растяжимость бетона;
 C – удельная теплоемкость, кДж/кг град.;
 ρ_b – плотность бетона, кг/м³;
 Q – тепловыделение бетона, кДж/м³;
 α – коэффициент линейного температурного расширения.

Тепловыделение бетона к определенному сроку твердения можно рассчитать по формуле:

$$Q_\tau = q_\tau \cdot \Pi,$$

где q_τ – удельное тепловыделение цемента в возрасте τ сут;
 Π – расход цемента, кг/м³.

В свою очередь, для расчета q_τ при использовании портландцемента без минеральных добавок справедливо аддитивное уравнение:

$$q_\tau = a_\tau C_3 S + b_\tau C_2 S + c_\tau C_3 A + d_\tau C_4 AF,$$

где $C_3 S, C_2 S, C_3 A, C_4 AF$ – расчетное содержание соответствующих минералов, %;
 $a_\tau, b_\tau, c_\tau, d_\tau$ – доли участия минералов в тепловыделении цемента для возраста $\tau = 7$ суток:
 $C_3 S = 4,591; \beta-C_2 S = 0,970; C_3 A = 8,690; C_4 AF = -1,739$.

Воспользуемся данными формулами для расчета коэффициента термической трещиностойкости для двух составов бетона. В первом составе используется портландцемент типа ПЦ-І в количестве 500 кг/м³, в другом – расход цемента составляет 200 кг/м³ и золы-уноса ТЭС 300 кг/м³. При этом примем допущение, что во втором составе при сниженном расходе цемента предельная растяжимость бетона уменьшается незначительно.

Расчеты показывают, что в первом случае прогнозируемое значение коэффициента термической трещиностойкости будет составлять $K_T = 1,44$, а в бетоне с высоким содержанием золы – 3,59 (табл. 2).

Таблица 2 – Расчетные значения коэффициента термической трещиностойкости бетона

Состав бетона	Π , кг/м ³	ZU , кг/м ³	q_7 , кДж/кг	Q_7 , кДж/м ³	K_T
I	500	0	334,1	16 7050	1,44
II	200	300	334,1	66 820	3,59

Большое значение для обеспечения долговечности массивных конструкций имеет соблюдение условия сведения к минимуму температурного градиента между ядром и периферией массива в процессе саморазогрева бетона вследствие экзотермии цемента. При этом распределение температур в бетонном массиве (температурные поля) и поля возникающих температурных напряжений обусловливаются следующими факторами: конструктивными особенностями сооружения (размеры и форма); теплообмен с внешней средой; свойствами бетона, то есть его теплопроводностью, теплоемкостью, температурным расширением, предельной растяжимостью, тепловыделением и др.

Для исследования температурных полей в массивном бетоне сконструирована установка, в которой ядро массива имеет ограниченный теплообмен с внешней средой, а периферия – значительно больший. Мониторинг изменения температуры бетона проводили непосредственно сразу же после укладки и уплотнения бетонной смеси в термоизолированную полиэтиленовую трубу высотой 1,2 м в течение 96 часов. При этом также фиксировали температуру окружающего воздуха, значение которой колебалось в пределах 18–22 °C.

Установлено, что в процессе твердения бетонной смеси состава А-1 (ПЦ = 494 кг/м³, В/В=0,40) максимальный температурный градиент между периферией и ядром составляет 12,5 °C (рис. 4а). При этом максимальная температура бетона в центре трубы +54 °C достигает через 38 часов твердения.

При частичной замене портландцемента золой-уносом ТЭС – состав бетона А-5 (ПЦ = 198 кг/м³, $ZU = 296$ кг/м³; В/В = 0,40) температура бетона при твердении значительно снижается. Максимальная температура бетона в центре трубы +38 °C достигается через 60 часов твердения. При этом максимальный температурный градиент между центром массива и его периферией снижается до величины 6,3 °C.

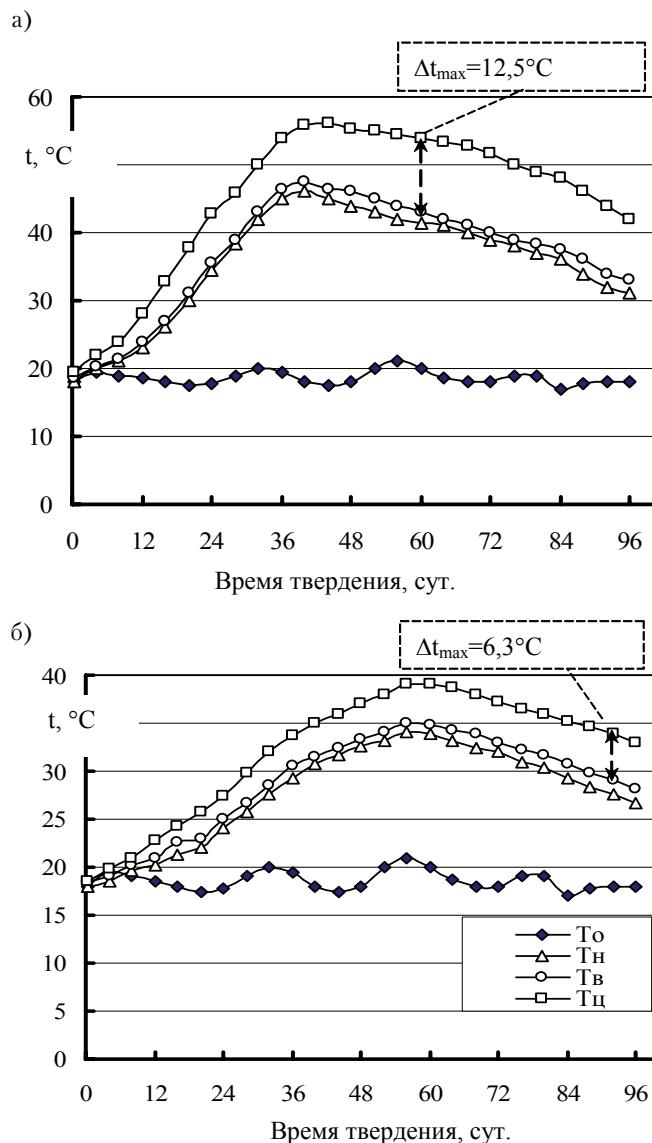


Рисунок 4 – Изменение температуры бетона в процессе твердения: а) состав бетона А-1 ($\text{ПЦ}=494 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\text{B}/\text{B}=0,40$); б) состав бетона А-5 ($\text{ПЦ} = 198 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\text{B}/\text{B}=0,40$).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что с увеличением содержания золы-уноса взамен портландцемента замедляется набор прочности бетоном, особенно в ранние сроки твердения. В более поздние сроки твердения (56 суток и более) бетоны с высоким содержанием золы-уноса достигают величины нормируемой прочности, что обусловлено пущолановой реакцией и повышением степени гидратации цемента. Уменьшить замедляющее влияние золы на твердение бетона можно путем ее химической активации – при введении в состав бетона добавки ускорителя твердения в виде сульфата натрия.

2. При замене портландцемента золой-уносом ТЭС до 60 % температура бетона при твердении значительно снижается. Максимальная температура бетона в центре массива +38 °С достигается через 60 часов твердения. При этом максимальный температурный градиент между центром массива и его периферией не превышает 6,3 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aggarwal, V. Concrete Durability through High Volume Fly ash Concrete (HVFC). A Literature review [Текст] / V. Aggarwal, S. M. Gupta, S. N. Sachdeva // Intern. J. of Engineering Science and Technology. – 2010. – Vol. 2(9). – P. 4473–4477.

2. Белякова, Ж. С. Экологические, материаловедческие и технологические аспекты применения зол в бетоне [Текст] / Ж. С. Белякова, Е. Г. Величко, А. Г. Комар // Строительные материалы. – 2001. – № 3. – С. 46–48.
3. Добавки в бетон [Текст] : [справ. пособие] / [В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др.]. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.
4. High-percentage replacement of cement with fly ash for reinforced concrete pipe / C. Berryman, J. Zhu, W. Jensen, M. Tadros // Cem. Concr. Res. – 2005. – Vol. 35. – P. 1088–1091.
5. Li, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ [Текст] / Gengying Li // Cem. Concr. Res. – 2004. – Vol. 34, No 6. – P. 1043–1049.
6. Mehta, P. K. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete for Sustainable Development [Текст] / P. K. Mehta // Intern. Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, 20–21 May 2004 : Proc. / Edited by Kejin Wang. – Beijing (Chine) : Iowa State University, 2004. – P. 3–13.
7. Liu, M. Wider Application of Additions in Self-compacting Concrete [Текст] : A thesis for the degree of Doctor of Philosophy / Miao Liu. – London, 2009. – 392 p.
8. Malhotra, V. M. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete [Текст] / V. M. Malhotra, P. K. Mehta. – Ottawa : Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc., 2002. – 101 p.
9. Malhotra, V. M. Innovative Applications of Superplasticizers in Concrete – A Review [Текст] / V. M. Malhotra // Mario Collepardi Symp. on Advances in Concrete Science and Technology, 8 October 1997 : Proc. / Ed. P. K. Mehta. E-Rome (Italy) : [s. n.], 1997. – P. 271–314.
10. Termkhajornkit, P. The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer [Текст] / P. Termkhajornkit, T. Nawa // Cem. Concr. Res. – 2004. – Vol. 34, No 6. – P. 1017–1024.
11. Naik, T. R. Use of industrial by-products in cement-based materials [Текст] / T. R. Naik, R. N. Kraus // Exploiting wastes in concrete : Proceedings International Conference (and Seminars) Held at the University of Dundee, Scotland, U.K. on 6–10 September 1999 / Edited by Ravindra K. Dhir and Trevor G. Jappy. – London : Thomas Telford, 1999. – P. 23–34.
12. Jiang L. Durability of concrete incorporating large volumes of low-quality fly ash [Текст] / L. Jiang, Z. Liu, Y. Ye // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34. – P. 1467–1469.
13. Запорожець, І. Д. Тепловиділення бетона [Текст] / І. Д. Запорожець, С. Д. Окороков, А. А. Парийский. – Ленінград-Москва : Стройиздат, 1966. – 314 с.

Получено 18.12.2012

М. М. ЗАЙЧЕНКО, О. І. СЕРДЮК
БЕТОНИ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ЗОЛИ ДЛЯ МАСИВНИХ
ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розглянуто вплив часткової заміни портландцементу мінеральною добавкою у вигляді золи-виносу ТЕС. Встановлено, що із збільшенням вмісту золи-виносу замість портландцементу сповільнюється набір міцності бетоном, особливо в ранні терміни тверднення. У більш пізні терміни тверднення (56 діб і більше) бетони з високим вмістом золи-виносу досягають величини нормованої міцності, що обумовлено пузолановою реакцією і підвищеннем ступеня гідратації цементу. Зменшити уповільнюючий вплив золи на твердіння бетону можна шляхом її хімічної активації – при введенні до складу бетону добавки прискорювача тверднення у вигляді сульфату натрію. При заміні портландцементу золою-виносом ТЕС до 60 % температура бетону при твердненні значно знижується. Максимальна температура бетону в центрі масиву +38 °C досягається через 60 годин тверднення. При цьому максимальний температурний градієнт між центром масиву і його периферією не перевищує 6,3 °C.

бетон, портландцемент, зола-винос, тверднення, міцність при стиску, термічне тріщинутворення

NICKOLAY ZAICHENKO, ALEXANDER SERDUK
HIGH VOLUME FLY ASH CONCRETES FOR THE MASSIVE REINFORCED
CONCRETE STRUCTURES
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The influence of partial replacement of Portland cement with mineral supplement in the form of fly ash of thermal power plants has been considered. It has been discovered that with increasing content of fly ash as a partial replacement of Portland the concrete hardening slows, especially at the early stages of hardening. At the later period of hardening (56 days or more) concrete with high fly ash reach value of normalized strength due to the pozzolanic reaction and increasing the degree of hydration of cement. To reduce the

retarding effect of fly ash on concrete hardening chemical activation of fly ash must be conducted – by adding the concrete hardening accelerator in the form of sodium sulfate. When replacing Portland cement with fly ash is up to 60 % the temperature of concrete hardening significantly reduces. The maximum temperature of the concrete in the center of the array +38 °C is reached after 60 hours of curing. The maximum temperature gradient between the center and the periphery of the array does not exceed 6,3 °C.

concrete, Portland cement, fly ash, hardening, compressive strength, thermal cracking

Зайченко Микола Михайлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: високоміцні і особливо високоміцні бетони на основі фізико-хімічно модифікованих дисперсних компонентів бетону.

Сердюк Олександр Іванович – доктор технічних наук, професор кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: утилізація відходів промисловості при виробництві будівельних матеріалів та виробів.

Зайченко Николай Михайлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: высокопрочные и особо высокопрочные бетоны на основе физико-химически модифицированных дисперсных компонентов бетона.

Сердюк Александр Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: утилизация отходов промышленности при производстве строительных материалов и изделий.

Nickolay Zaichenko – Doctor in Engineering, Professor, Head of the Department of Technologies of Building Structures, Products and Materials, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-strength and high-performance concretes on the base of physical-chemical modified fillers.

Alexander Serduk – Doctor in Engineering, Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: utilization of waste products in production of building materials and products.

УДК: 666.972

Ф. САЛИХ, С. В. КОВАЛЬ

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

ПОВЫШЕНИЕ СОХРАННОСТИ БЕТОННОЙ СМЕСИ ПРИ ПОЭТАПНОМ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК

Усовершенствован способ поэтапного введения добавок за счет введения перед укладкой в бетонную смесь ускорителя для компенсации замедляющего действия повторной дозы суперпластификатора, обеспечивающей восстановление технологических свойств смеси после длительного транспортирования или консервации. Предложен инновационный метод работ с бетонной смесью в условиях длительного транспортирования, повышенных температур, а именно двухстадийное введение. Добавки разных типов комбинируются и вводятся по отдельности на разных этапах в зависимости от поры года, схемы организации бетонных работ, расстояния до строительной площадки, с учетом стоимости перевозок и других факторов.

поэтапный способ введения добавок, суперпластификатор, замедлитель, ускоритель

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В последние десятилетия в технологии бетона определилась тенденция использования смесей высокой удобоукладываемости, в том числе самоуплотняющихся бетонов [1, 2]. Однако, как показывает практический опыт, существует опасность потери удобоукладываемости бетонных смесей, особенно в условиях длительного транспортирования и при повышенной температуре. Добавление воды после транспортировки вызывает снижение прочности и ухудшение эксплуатационных характеристик бетона.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Необходимость повышения жизнеспособности бетонной смеси определяет целесообразность использования способа «запоздалого» введения добавок («two-step mixing method») [3]. Время сохранения удобоукладываемости можно продлить, дозируя суперпластификатор порциями (рис. 1). Количество порций не должно быть большим, так как многократное дозирование может являться причиной формирования худшей структуры и падения прочности бетона [4].

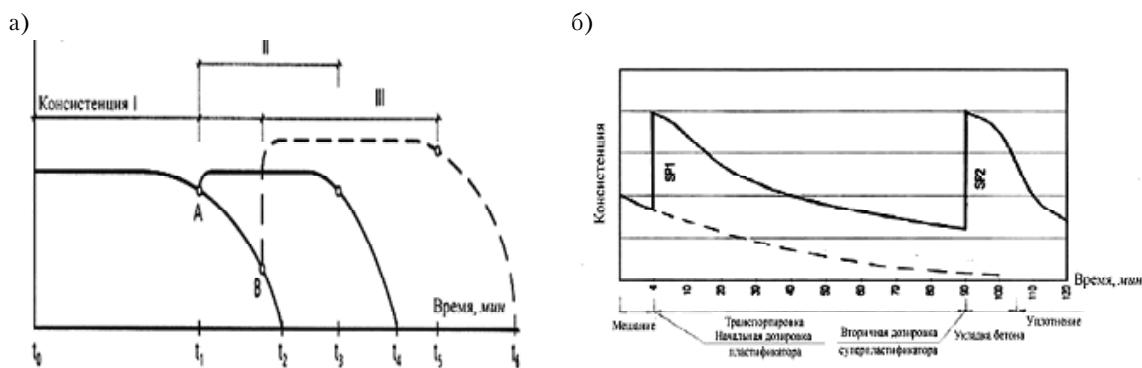


Рисунок 1 – Схема (а) поэтапного дозирования суперпластификатора (t_1, t_2, t_3 – начало ухудшения действия; I, II и III-периоды полного действия; А и В – моменты введения очередной порции) [1], а также влияние такого дозирования [2] (б).

© Ф. Салих, С. В. Коваль, 2013

Повторное дозирование можно разделить на первичное (ведение пластификатора во время приготовления смеси) и вторичное – непосредственно перед укладкой и уплотнением бетонной смеси в конструкции [1–4].

Нами выдвинуто предположение о возможности совершенствования данного метод с позиций решения обозначенной выше инженерной задачи, используя различные виды добавок, вводимые поэтапно.

Обеспечение заданных параметров технологических смесей в условиях их длительного транспортирования без замедления процессов твердения является сложной инженерной задачей в монолитном строительстве [1]. Эта задача может быть решена за счет поэтапного введения добавок. Для регулирования технологических свойств смеси используются пластифицирующие ПАВ, в том числе суперпластификаторы (СП). В то же время для смесей, модифицированных этими добавками, характерна довольно быстрая потеря удобоукладываемости. Для предупреждения этого явления суперпластификатор может добавляться порциями – одна часть при подготовлении бетонных смесей на БСУ, вторая на месте укладки бетонной смеси в конструкцию (обычноливается раствор добавки непосредственно во вращающийся барабан бетоносмесителя).

Этот способ позволяет восстановить подвижность бетонной смеси без добавления весьма малого количества воды, входящей в рабочий раствор добавки. Однако приготовленная высокоподвижная бетонная смесь не может быстро набирать прочность после укладки в конструкцию, в связи с замедляющим действием дополнительной порции суперпластификатора. Как уже отмечалось, замедление твердения не дает возможность увеличить обрачиваемость инвентарной опалубки и произвести передачу нагрузок.

Высказана следующая гипотеза. Так как введение СП приводит к раннему снижению прочности, для ее компенсации потери перед началом укладки смеси в опалубку целесообразно дополнительно к повторному введению суперпластификатора вводить в ускоритель твердения, что может быть особенно эффективным при согласовании с процессами структурообразования

Целью данного исследования является повышение сохранности бетонной смеси и регулирование кинетикой твердения бетона при поэтапном введении добавок.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

На рис. 2 показано изменение во времени пластической прочности цементных паст при обычном (кривая 1) и повторном (кривая 2) введении суперпластификатора, а также при дополнительном введении комплексной добавки «суперпластификатор + ускоритель твердения» (кривая 3).

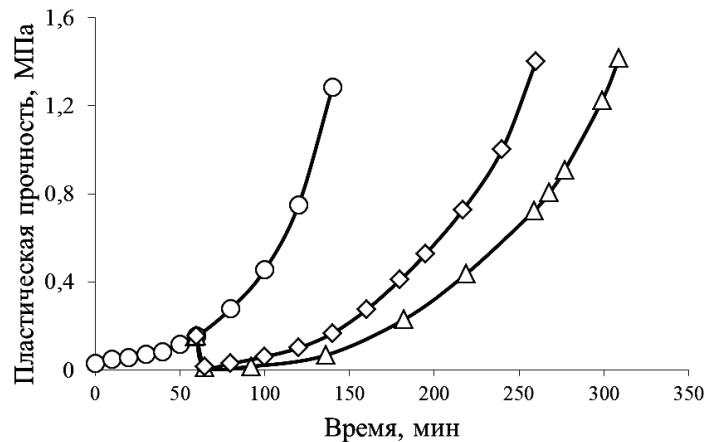


Рисунок 2 – Кинетика пластической прочности при поэтапном введении добавок: 1 – СП по обычной схеме; 2 – 60 % СП при приготовлении смеси и 40 % СП перед укладкой + 1,2 % ускорителя; 3 – двухстадийное введение СП (60 + 40 %).

Естественно, на набор прочности оказывает влияние и сам процесс повторного перемешивания, однако четко выраженное различие в кинетике позволяет утверждать о преимущественном влиянии именно добавок, а не процесса перемешивания при введении дополнительных порций добавок.

Анализ кинетики пластической прочности (рис. 2) показывает, во-первых, возможность резкого уменьшения структурной прочности в момент введения дополнительных добавок; во-вторых, возможность удлинения индукционного периода, что продлевает время сохранности смеси; в третьих, добавочное введение ускорителя в составе «вторичной» комплексной добавки позволяет ускорить набор пластической прочности цементной пасты, что должно положительно сказаться на росте ранней прочности бетона в конструкции.

Температурные зависимости (рис. 3) указали на изменение при поэтапном введении добавок скорости гидратации цемента.

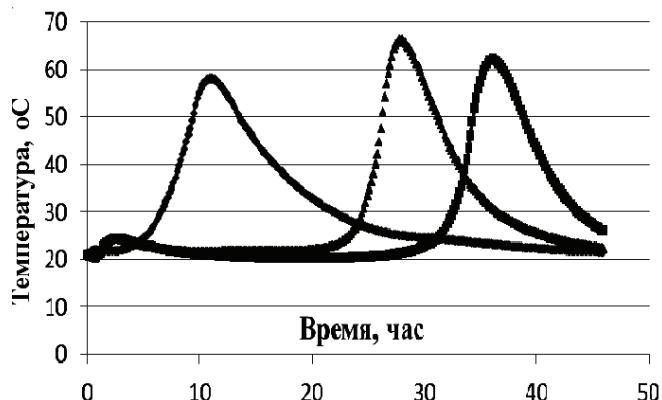


Рисунок 3 – Изменение температуры гидратации при поэтапном введении добавок: 1 – СП по обычной схеме; 2 – 60 % СП при приготовлении смеси и 40 % СП перед укладкой + 1,2 % ускорителя; 3 – двухстадийное введение СП (60+40 %).

Введенный совместно с водой СП интенсивно адсорбируется поверхностью C3A, C3S а также этtringита, образующегося на первой стадии в результате реакции C3A и гипса [134]. В результате образования новых поверхностей содержание добавки в жидкой фазе быстро уменьшается, а обнаружение активных центров частиц, продолжающих взаимодействовать с водой, приводит к ускорению реакции. Это выражается в повышении температуры гидратации (кривая 1, рис. 3).

В случае повторного введения СП в жидкой фазе появится новое количество добавки; это возобновит ее адсорбцию и вновь покроет молекулами ПАВ активные центры цементных частиц. В результате тепловыделение снижается, что свидетельствует о замедлении процесса гидратации (кривая 3, рис. 3).

Если оценивать действенность повторного введения по схеме «начального замедления с последующим ускорением», то наиболее эффективным будет добавление 40 % СП совместно с ускорителем через 60 мин (кривая 2, рис. 3), так как при увеличении индукционного периода достижение температурного максимума наступает раньше, по сравнению с введением суперпластификатора в повторной дозе.

Помимо введения ускорителя, исследовалась возможность решения поставленной задачи в случае введения и замедлителя для существенного удлинения периода сохранности бетонной смеси, что особенно актуально при проведении строительных работ в условиях повышенных температур.

Схема влияния добавок (суперпластификатор, замедлитель, ускоритель) при поэтапном введении показана на рис. 4.

Для проверки данной схемы были поставлены специальные эксперименты по 15-ти точечному D-оптимальному плану, в котором варьировались концентрации суперпластификатора, замедлителя и ускорителя (табл.). Схема формирования факторного пространства показана на рис. 5. В соответствие с общими рекомендациями [6], уровень $x_1 = -1$ совмещен с нулевой концентрацией добавок (точка № 1), что позволяет исследовать по моделям ОК и R бездобавочную композицию, а также композиции с индивидуальными и двойными добавками.

Точки № 2–№ 5 отвечают составу «первоначальной» равноподвижной смеси (осадка конуса $OK_0 = 18 \pm 0,2$ см) с варьируемыми концентрациями стандартного суперпластификатора С-З (фактор X_2) и замедлителя Isola VZ-520 (фактор X_3).

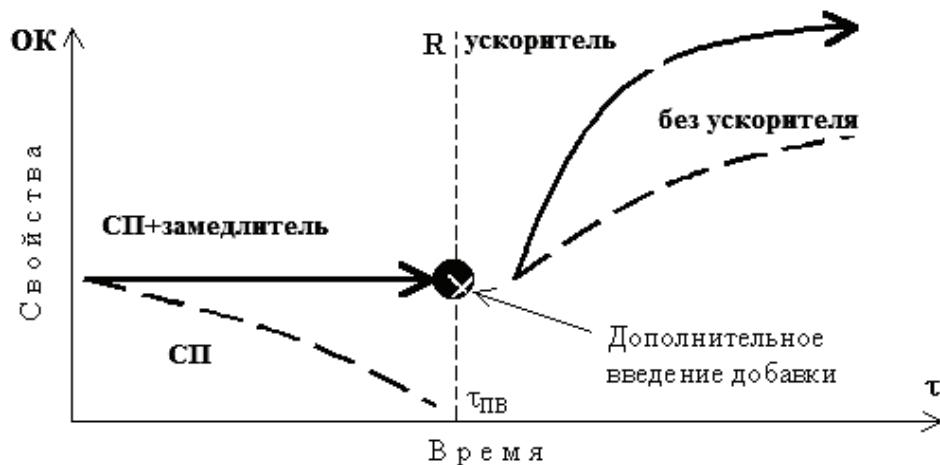


Рисунок 4 – Схема влияния трех добавок при поэтапном введении.

Таблица – Уровни варьирования содержания добавок

№	Код			Дозировка, %		
	x_1	x_2	x_3	УТ	СП	З
1	-1	-1	-1	0	0	0
2		-1	+1		0	0,02
3		0	0		0,3	0,01
4		+1	-1		0,6	0
5		+1	+1		0,6	0,02
Дополнительное введение ускорителя						
6	+	-1	0	1,5	0	0,01
7		0	-1		0,	0
8		0	0		0,3	0,01
9		0	+1		0,3	0,02
10		+1	0		0,6	0,014
11	+1	-1	-1	3,0	0	0
12		-1	+1		0	0,025
13		0	0		0,3	0,01
14		+1	-1		0,6	0
15		+1	+1		0,6	0,02

Опыты в пяти базовых точках дополняются на первом этапе проектированием смесей в точках № 6–№ 10, но в этом случае смеси не содержат ускорителя ($X_1 = 0\%$, фактор, индексированный как $x_1 = -1$). В смеси, полученные в этих опытных точках, после 2-х часовой выдержки при температуре $28 \pm 1^\circ\text{C}$ вводился в переменных дозировках ускоритель твердения Na_2SO_4 . Показатель сохранности смеси рассчитывался как:

$$C = (\text{OK}_0 - \text{OK}_{\tau=2}) / \text{OK}_0, \%, \quad (1)$$

где OK_0 – исходная подвижность 18 см;
 $\text{OK}_{\tau=2}$ – подвижность после 2 часов выдержки.

При исследовании способа двухстадийного введения добавок ЭС-моделирование добавок имеет ряд особенностей, в частности, каждая модель описывает как начальные, так и «поздние» эффекты от их введения.

Влияние трех добавок на прочность бетона после первых суток твердения в нормальных условиях в зоне максимума и минимума R_1 показана на рис. 6а. Воздействие ускорителя на прочность бетона после одних суток твердения сопоставимо с суперпластификатором, при этом возможна полная компенсация негативного действия замедлителя, особенно при введении СП и регулятора твердения в оптимальных дозировках.

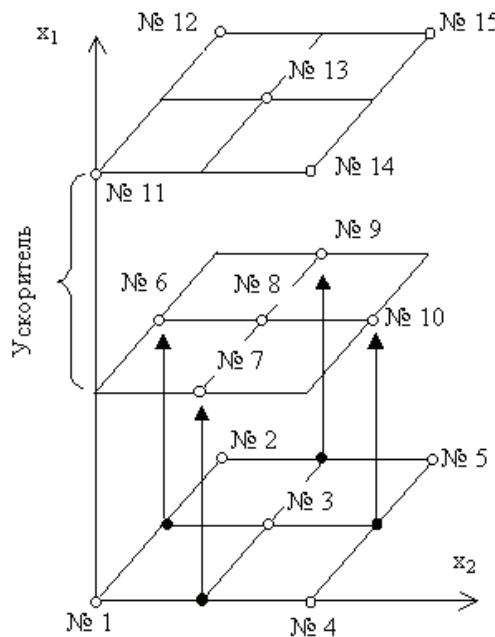
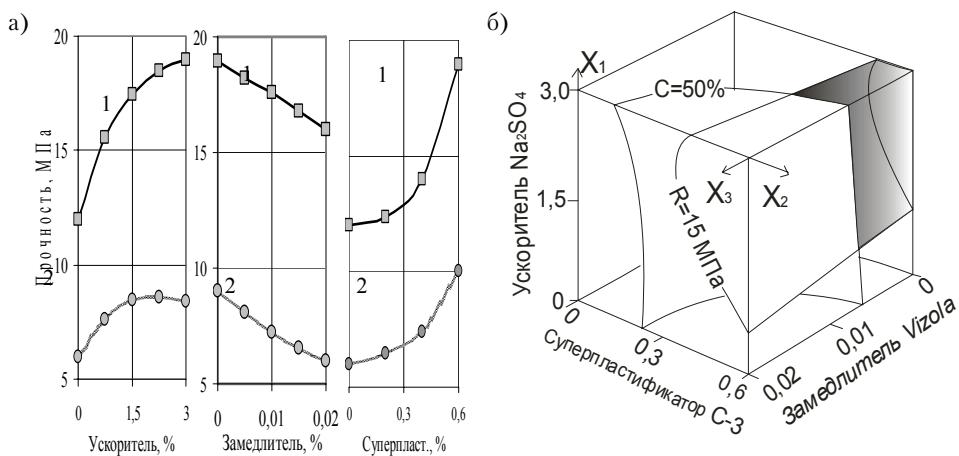


Рисунок 5 – Расположение опытных точек в факторном пространстве.

Рисунок 6 – Влияние ингредиентов в зоне максимума и минимума R_1 (а) и поиск компромиссной области концентраций добавок (б).

Графическое решение задачи выбора добавок показано на рис. 6б. На нижней грани куба отображается влияние суперпластификатора (X_1) и замедлителя (X_3), вводимых непосредственно при приготовлении смеси. По оси X_1 рассматривается влияние ускорителя, вводимого после 2 часов выдержки смеси, а внутри куба – совместное влияние трех добавок.

В пространстве $\{X_1, X_2, X_3\}$ формируется выделенная область концентраций модификаторов, в которой при поэтапном способе их введения подвижность бетонной смеси снижается менее чем на $C = 50\%$ после 2 час ($t = \pm 28^\circ\text{C}$) выдержки при обеспечении нормированной для монолитного бетона прочности $R \geq 15 \text{ МПа}$.

Анализ изоповерхностей на рис. 6 показывает, что при повышенных концентрациях СП и ускорителя прочность модифицированного композита возрастает на 60 % и более по сравнению с бездобавочным композитом. При этом в области высоких значений X_2 и X_3 замедляющее влияние высоких (в пределах данного эксперимента) концентраций замедлителя снижается. Из графического анализа модели следует, что ускоритель и суперпластификатор, характеризуются положительным влиянием на R в результате изменения кинетики реакций (прочность возрастает более чем в 1,8 раз по сравнению с эталоном). Дальнейший анализ показал, что растворы с такими концентрациями добавок

имеют наибольшую прочность в возрасте 60 дней, что, вероятно, связано с благоприятным действием добавки на формирование структуры цементного камня.

В качестве ингредиентов полифункциональной добавки могут использоваться не только импортируемые замедлители, но и более доступные добавки, в том числе технические лигносульфонат, кормовая патока. В зависимости от требований к бетону какая-либо добавка может быть из схемы исключена или добавлена. Таким образом, схемы введения модификаторов становятся двухстадийными, а их эффективность может быть повышенна при действии добавок согласовано с процессами структурообразования [5].

ВЫВОДЫ

Предложен инновационный метод работ с бетонной смесью в условиях длительного транспортирования, повышенных температур, а именно двухстадийное введение. Добавки разных типов (пластификаторы, суперпластификаторы, замедлители, ускорители) комбинируются и вводятся по отдельности на разных этапах в зависимости от поры года, схемы организации бетонных работ, расстояния до строительной площадки, с учетом стоимости перевозок и других факторов. Это также позволяет не вводить лишнее (не учитываемое при проектировании состава бетона) количество воды в миксер, чтобы вернуть потерянную в процессе транспортировки консистенцию бетонной смеси, и тем самым не понизить класс прочности бетона в конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neville, A. M. Właściwości betonu [Tekst] / A. M. Neville. – Wydanie czwarte. – Kraków : Wydawnictwo Polski Cement, 2000. – 829 s.
2. Jamróy, Z. Beton i jego technologie. Nowe wydanie uwzględniające PN-EN206-1 [Tekst] / Z. Jamróy. – Warszawa : Wyd. PWN, 2005. – 506 s.
3. Chiocchio, G. Optimum time for adding superplasticizer to portland cement pastes [Tekst] / G. Chiocchio, A. E. Paolini // Cement and Concrete Research. – 1985. – Volume 15 (5). – P. 901–908.
4. Aiad, I. Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes [Tekst] / I. Aiad, S. Abd El-Aleem, H. El-Didamony // Cement and Concrete Research. – 2002. – Volume 32. – P. 1839–1843.
5. Щиак, М. Термокинетические особенности гидратации цемента при поэтапном введении добавок в бетонную смесь [Tekst] / М. Щиак // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська нац. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2009. – Вип. 2009-4(78) : Баштові споруди: матеріали, конструкції, технології. – С. 34–38.
6. Коваль, С. В. Моделирование и оптимизация состава и свойств модифицированных бетонов [Tekst] / С. В. Коваль. – Одесса : Астропринт, 2012. – 424 с.

Получено 20.12.2012

Ф. САЛІХ, С. В. КОВАЛЬ
ПІДВІЩЕННЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ БЕТОННОЇ СУМІШІ ПРИ ПОЕТАПНОМУ
ВВЕДЕННІ ДОБАВОК
Одеська державна академії будівництва і архітектури

Вдосконалено спосіб поетапного введення добавок за рахунок введення перед укладанням у бетонну суміш прискорювача для компенсації уповільнюальної дії повторної дози суперпластифікатора, яка забезпечує відновлення технологічних властивостей суміші після тривалого транспортування або консервації. Запропоновано інноваційний метод робіт з бетонною сумішшю в умовах тривалого транспортування, підвищених температур, а саме двостадийне введення. Добавки різних типів комбінуються й уводяться окремо на різних етапах залежно від пори року, схеми організації бетонних робіт, відстані до будівельного майданчика, з урахуванням вартості перевезень та інших факторів.
поетапний спосіб введення добавок, суперпластифікатор, уповільнювач, прискорювач

FETYAN SALIHS, SERGEY KOVAL
INCRAEASING THE SAFETY OF CONCRETE MIX WITH A PHASED
INTRODUCTION OF ADDITIVES
Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

There is an improved method of phased introduction of additives by introducing of accelerator in the concrete mix before the laying to compensate the slowing down effect of the second dose of superplasticizer, which ensures the recovery process of technological properties of the mixture after long transportation or conservation. The innovative method of works with a concrete mix in the conditions of the long transportation, the increased temperatures, namely two-phasic introduction has been offered. Additives of different types are combined and entered separately at different stages depending on a time of year, the scheme of the organization of concrete works, distance to a building site, taking into account cost of transportations and other factors.

phased method of introducing additives, superplasticizer, retarder, accelerator

Фетіан Саліх – аспирант Одеської державної академії будівництва і архітектури, кафедра процесів та апаратів в технології будівельних матеріалів. Наукові інтереси: будівельне матеріалознавство, модифіковані бетони.

Коваль Сергій Володимирович – доктор технічних наук, професор Одеської державної академії будівництва і архітектури, кафедра процесів та апаратів в технології будівельних матеріалів. Наукові інтереси: будівельне матеріалознавство, модифіковані бетони.

Фетиан Салих – аспирант Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии строительных материалов. Научные интересы: строительное материаловедение, модифицированные бетоны.

Коваль Сергей Владимирович – доктор технических наук, профессор Одесской государственной академии строительства и архитектуры, кафедра процессов и аппаратов в технологии строительных материалов. Научные интересы: строительное материаловедение, модифицированные бетоны.

Fetyan Salih – postgraduate student, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Processes and Apparatuses in the Technology of Building Materials Department. Scientific interests: building materials science, modified concretes.

Sergey Koval – Doctor in Engineering Sciences, Professor, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Processes and Apparatuses in the Technology of Building Materials Department. Scientific interests: building materials science, modified concretes.

УДК 666.972.16

Е. В. ЕГОРОВА, И. Ю. ПЕТРИК, В. Н. ГУБАРЬ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Разработаны составы эффективных модификаторов многофункционального действия ММФ-1 и ММФ-2 на основе минеральных веществ из отходов промышленности и определены их оптимальные количества для достижения максимальной сохранности подвижности бетонных смесей с течением времени, а также истираемости бетона. Состав ММФ-1: молотый шлак Углегорской ТЭС – 20 %, суперпластификатор С-3 – 0,75 %, регулятор твердения Na_2SO_4 – 0,5 %. Состав ММФ-2: зола-унос Углегорской ТЭС – 20 %, С-3 – 0,75 %, Na_2SO_4 – 0,5 %. Применение в составах цементных бетонов модификаторов многофункционального действия увеличивает подвижность бетонной смеси в течение определенного промежутка времени и при этом не снижает прочностные показатели бетона.

цементный бетон, физико-механические свойства, многофункциональный модификатор, адсорбция суперпластификатора, подвижность, истираемость

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Основные характеристики бетонных смесей – удобоукладываемость, время схватывания и т. д. К ним предъявляется ряд требований, выполнить которые одновременно невозможно без использования модификаторов, например высокая подвижность, длительное время транспортировки и быстрый набор прочности. При этом основной задачей является обеспечение требуемой прочности и долговечности бетонной конструкции. Поэтому применение добавок в современном строительстве не только рекомендуется, но и необходимо [4, 8].

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Зарубежный опыт показывает, что более 70 % всего объема бетона укладывается с применением химических добавок [9]. Несмотря на некоторое удорожание стоимости бетона, применение добавок экономически оправдано из-за улучшения ряда технологических параметров и повышения эксплуатационных свойств.

Обычные пластификаторы даже в небольших количествах вызывают замедление гидратации цементного камня вследствие уменьшения проницаемости воды через создаваемые ими адсорбционные слои. С увеличением дозировки пластификаторов адсорбционные слои становятся менее проницаемыми и скорость гидратации, а также прочность бетона снижаются. Решающим преимуществом суперпластификатора (СП) перед обычными пластификаторами является то, что они практически не снижают прочности бетона. Кроме того, СП обеспечивают снижение водопотребности бетонной смеси до 20...30 % (обычные пластификаторы позволяют снизить водопотребность всего на 8... 10 %). При этом прочность бетона повышается на класс и более [2].

Широкое применение химических модификаторов позволяет решить многие задачи, стоящие перед строительным комплексом. Теперь можно и необходимо получать высококачественные и высокотехнологичные бетоны и растворы, которые имеют увеличенный срок эксплуатации до 100 лет и более [6].

Целью работы является исследование физико-механических свойств цементных бетонов, модифицированных комплексной добавкой многофункционального действия.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Характеристика материалов. В качестве компонентов цементного бетона принятые:

- портландцемент (ПЦ) Амвросиевского цементного комбината (М400; нормальная густота НГ 27 %) и гипсовый камень (удельная поверхность $S_{уд} = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$; активность 43,0 МПа);
- щебень гранитный (ЩГ) фракции 5–10 мм (насыпная плотность $\rho_{нac} = 1\ 550 \text{ кг}/\text{м}^3$; пустотность 44,2 %);
- кварцевый песок (КП) Краснолиманского карьера (модуль крупности $M_k = 1,2$; насыпная плотность $\rho_{нac} = 1\ 400 \text{ кг}/\text{м}^3$);
- зола-унос (ЗУ) и молотый шлак (МШ) Углегорской ТЭС (удельная поверхность $S_{уд} = 435 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- суперпластификатор (СП) на основе сульфированного нафталин-формальдегидного конденсата С-3;
- добавка-электролит натрий сернокислый (Na_2SO_4).

Результаты экспериментов и обсуждение. Эффективность суперпластификатора в бетонных смесях определяется не только начальным водореуцирующим фактором, но и сохранностью подвижности бетонной смеси в течение определенного промежутка времени.

Ранее считалось [7], что основным механизмом действия анионактивных суперпластификаторов, в т. ч. сульфированных нафталин-формальдегидов, является эффект электростатического отталкивания частиц цемента, вызванный увеличением абсолютного значения ξ – потенциала поверхности частиц в результате адсорбции суперпластификатора. При этом с ростом величины адсорбции повышается значение ξ – потенциала и, как следствие, усиливается пластифицирующий эффект добавки. В то же время B. Kim, S. Jiang и др. [1] на основании исследований закономерностей адсорбции полиметиленнафталин-сульфонатов различными цементами показали, что с увеличением количества адсорбированного суперпластификатора его пластифицирующее действие снижается, а сохранность подвижности бетонной смеси во времени определяется количеством не адсорбированного («свободного») суперпластификатора в жидкой фазе. При этом эффективными регуляторами величины адсорбции и, соответственно, текучести цементных паст являются неорганические соли-электролиты, в частности сульфат натрия.

Адсорбция суперпластификатора. Адсорбцию суперпластификатора С-3 поверхностью частиц портландцемента и минеральных добавок оценивали по изменению количества суперпластификатора в жидкой фазе до и после взаимодействия с твердой фазой.

На рисунке 1 представлены результаты измерения адсорбции суперпластификатора поверхностью частиц портландцемента и минеральных добавок.

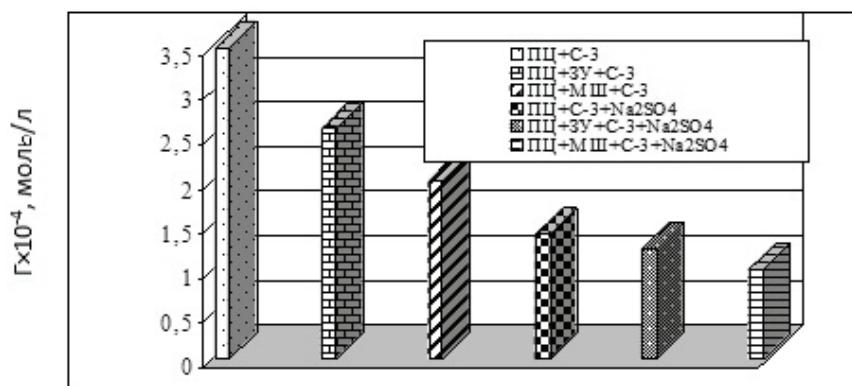


Рисунок 1 – Адсорбция суперпластификатора С-3 поверхностью частиц портландцемента и минеральных добавок.

Установлено, что частичная замена портландцемента минеральной добавкой приводит к снижению величины адсорбции. Это связано с тем, что частицы золы-уноса и шлака имеют отрицательный интегральный поверхностный заряд – идентичный знаку функциональных групп суперпластификатора. Вследствие кулоновского отталкивания между активными центрами поверхности твердой фазы и функциональными группами ПАВ адсорбция суперпластификатора частицами минеральных добавок будет значительно меньше по сравнению с положительно заряженными высокодисперсными продуктами гидратации цемента. Кроме того, молотый шлак в большей мере снижает

величину адсорбции по сравнению с золой-уноса. Это связано с более высоким содержанием в последней добавке несгоревших угольных частиц. Они имеют большую внутреннюю поверхность и поэтому способны адсорбировать значительное количество воды и химических добавок из водного раствора [5].

Значительное снижение величины адсорбции наблюдается в случае, когда в цементную суспензию предварительно введена добавка сульфата натрия. В этом случае, сульфат-ионы SO_4^{2-} конкурентно с молекулами ПАВ сорбируются положительно заряженными гидратными фазами цемента. В результате в жидкой фазе остается большее количество несвязанной добавки С-3, которая обеспечивает дополнительно стерический барьер между дисперсными частицами, стабилизируя систему и обеспечивая повышение текучести цементной пасты [3].

Влияние добавки сульфата натрия на подвижность цементной пасты. Подвижность цементной пасты определяли по расплыву конуса на встрахивающем столике.

Изменение подвижности цементной пасты во времени с добавкой золы-уноса и с добавкой молотого шлака, а также химических модификаторов представлено на рисунках 2 и 3 соответственно.

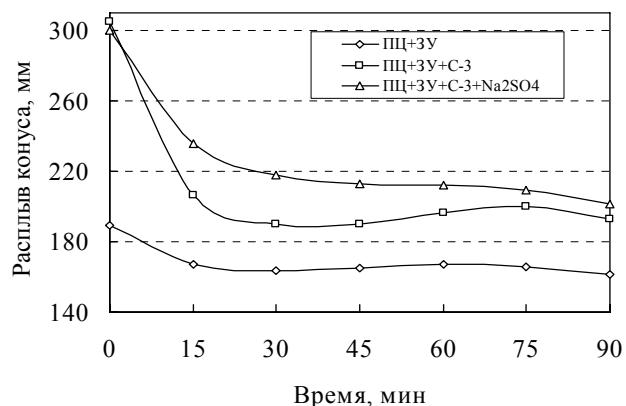


Рисунок 2 – Изменение подвижности цементной пасты с добавкой золы-уноса и химических модификаторов во времени.

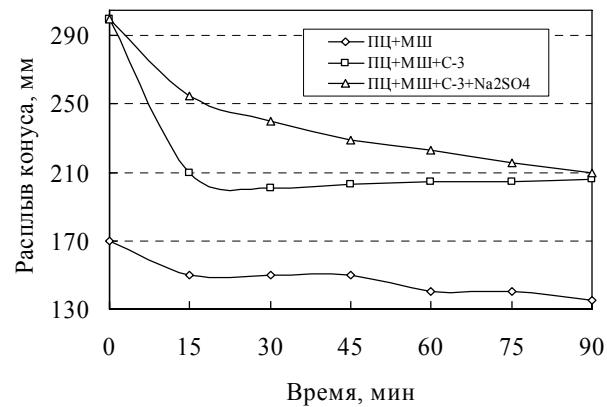


Рисунок 3 – Изменение подвижности цементной пасты с добавкой молотого шлака и химических модификаторов во времени.

Как следует из данных, представленных на рисунке 2, начальная подвижность цементной пасты с добавкой золы-уноса составила 190 мм. Через 15 минут подвижность пасты уменьшилась до 165 мм и в течение последующих 75 минут оставалась практически неизменной. Добавка в цементную пасту суперпластификатора С-3 обеспечивала начальную подвижность 310 мм. В то же время через 15 минут наблюдалось резкое загустевание смеси, подвижность которой через 30 минут от момента приготовления снизилась до 120 мм. Вероятно, это связано с интенсивной адсорбцией суперпластификатора высокодисперсными продуктами гидратации трехкальциевого алюмината.

Как следует из данных, представленных на рисунке 2, начальная подвижность цементной пасты с добавкой золы-уноса составила 190 мм. Через 15 минут подвижность пасты уменьшилась до 165 мм и в течение последующих 75 минут оставалась практически неизменной. Добавка в цементную пасту суперпластификатора С-3 обеспечивала начальную подвижность 310 мм. В то же время через 15 минут наблюдалось резкое загустевание смеси, подвижность которой через 30 минут от момента приготовления снизилась до 120 мм. Вероятно, это связано с интенсивной адсорбцией суперпластификатора высокодисперсными продуктами гидратации трехкальциевого алюмината.

В то же время цементная паста, содержащая в своем составе сульфат натрия, имела менее выраженный характер потери подвижности во времени. Как отмечено выше, это связано с конкурентной адсорбцией молекул электролита и ПАВ, результатом которой является снижение величины адсорбции суперпластификатора, молекулы которого остаются в объеме жидкой фазы и стабилизируют систему [3].

Изменение величины подвижности цементной пасты с добавкой молотого шлака (132–170 см) взамен золы-уноса происходит более плавно, что связано с меньшей адсорбционной способностью шлака по сравнению с золой-уноса (рис. 3).

Истираемость цементного бетона является одной из важных характеристик бетона. Результаты исследования влияния ММФ-1 и ММФ-2 на истираемость бетона приведены в таблице.

Таблица – Влияние ММФ на истираемость бетона

Вид добавки	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г	Площадь образцов, см ²	Истираемость, г/см ²
без добавки	838,14	825,16	49,98	0,260
ММФ-1	840,20	829,65	50,02	0,211
ММФ-2	838,38	828,12	50,04	0,205

Экспериментальные данные свидетельствуют, что бетонные образцы с ММФ менее подвержены истираемости, т.е. имеют меньшую потерю массы (23–27%) по сравнению с бетоном контрольного состава. Следовательно, ММФ-1 и ММФ-2 способствуют упрочнению структуры и большей стойкости бетона к истиранию.

ВЫВОДЫ

Разработаны составы эффективных модификаторов многофункционального действия ММФ-1 и ММФ-2 на основе минеральных веществ из отходов промышленности и определены их оптимальные количества для достижения максимальной сохранности подвижности бетонных смесей с течением времени, а также истираемости бетона. Применение в составах цементных бетонов модификаторов многофункционального действия увеличивает подвижность бетонной смеси (132–170 см) в течение определенного промежутка времени (15–75 мин) и при этом не снижает истираемость бетона. Установлено, что адсорбция суперпластификатора минералами портландцемента в присутствии сульфата натрия снижается. Это происходит в результате конкурентной адсорбции сульфат-ионов и макромолекул суперпластификатора на положительно заряженных центрах адсорбции поверхности твердой фазы, что обеспечивает пролонгирование требуемой удобоукладываемости бетонных смесей в течение определенного промежутка времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste [Текст] / B. Kim, S. Jiang, C. Jolicœur, P.-C. Aïtcin // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – P. 887–893.
2. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст] / В. Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : [б. и.], 1998. – 768 с.
3. Грэг, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грэг, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 310 с.
4. Изотов, В. С. Химические добавки для модификации бетона [Текст] : монография / В. С. Изотов, Ю. А. Соколов. – М. : Палеотип, 2006. – 244 с. – ISBN 5-94727-300-4.
5. Ларинова, З. М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона [Текст] / З. М. Ларинова. – М. : Стройиздат, 1977. – 262 с.
6. Машченко, К. Модификаторы – шаг к повышению качества бетонов и растворов [Текст] / К. Машченко // Строительные материалы. – 2004. – № 6. – С. 62–63.

7. Бидифференциальный потенциометрический метод определения активности вяжущих веществ [Текст] / А. Ф. Мештаков, Г. Л. Лошкарев, В. Ф. Черных, Э. И. Исаев // Цемент. – 1986. – № 8. – С. 20–21.
8. Мокеров, И. Просто добавь в бетон [Текст] / И. Мокеров // Строительный еженедельник. – Санкт-Петербург, 2006. – № 7. – С. 45–47.
9. Никифоров, А. Добавки для бетона. Состояние и перспективы [Текст] / А. Никифоров // Капстроительство. – 2002. – № 5. – С. 13–14.

Получено 21.12.2012

О. В. ЄГОРОВА, І. Ю. ПЕТРИК, В. М. ГУБАР
ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНУ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Розроблено склади ефективних модифікаторів багатофункціональної дії ММФ-1 і ММФ-2 на основі мінеральних речовин з відходів промисловості і визначені їх оптимальні кількості для досягнення максимального збереження рухливості бетонних сумішей з плином часу, а також стиранням бетону. Склад ММФ-1: мелений шлак Вуглегірської ТЕС – 20 %, суперпластифікатор С-3 – 0,75 %, регулятор твердіння Na_2SO_4 – 0,5 %. Склад ММФ-2: зола-виносу Вуглегірської ТЕС – 20 %, С-3 – 0,75 %, Na_2SO_4 – 0,5 %. Застосування у складах цементних бетонів модифікаторів багатофункціональної дії збільшує рухливість бетонної суміші протягом певного проміжку часу і при цьому не знижає показники міцності бетону.

цементний бетон, фізико-механічні властивості, багатофункціональний модифікатор, адсорбція суперпластифікатора, рухливість, стиранність

ELENA EGOROVA, IRINA PETRIK, VICTOR GUBAR
IMPACT MODIFIERS ON THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF
CEMENT CONCRETE
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Compounds of the multifunctional effective modifiers MMF-1 and MMF-2 on the basis of mineral substances from the waste industry has been developed and determined their optimal amounts for maximum preservation of the mobility of concrete mixes by the function of time, and abrasion of concrete. Composition MMF-1: ground slag Uglegorsk TPS – 20 %, plasticizer-3 – 0,75 %, the regulator hardening Na_2SO_4 – 0,5 %. Composition MMF-2: fly ash Uglegorsk TPS – 20 %, P-3 – 0,75 %, Na_2SO_4 – 0,5 %. Using in concrete multifunctional modifier increases the mobility of the concrete for a certain period of time and it does not reduce the strength properties of the concrete.

concrete, physical-mechanical properties, multifunctional modifier, super plasticizer adsorption, mobility, abrasion

Єгорова Олена Володимирівна – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: бетони, що самоущільнюються.

Петрик Ірина Юріївна – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: цементні бетони з підвищеною морозостійкістю.

Губар Віктор Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: цементні бетони з заповнювачами з відходів промисловості.

Егорова Елена Владимировна – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: самоуплотняющиеся бетоны.

Петрик Ирина Юрьевна – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: цементные бетоны с повышенной морозостойкостью.

Губарь Виктор Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: цементные бетоны с заполнителями из отходов промышленности.

Elena Egorova – assistant, Technology of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: self-compacting concretes.

Irina Petrik – assistant, Technology of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: cement concretes with high frost resistance.

Victor Gubar – PhD (Eng.), Assistant Professor, Technology of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: portland cement concrete with aggregates of industrial waste products.

УДК 666.972.017:539.376

В. Н. ЗАВЯЛОВ, Н. А. НЕВГЕНЬ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ПОЛЗУЧЕСТЬ БЕТОНА ПРИ ПОСТОЯННЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ СЖАТИЯ И РАСТЯЖЕНИЯ

Экспериментально исследованы деформации ползучести бетона при постоянных напряжениях сжатия и растяжения. Установлено, что удельные относительные деформации ползучести бетона при рассмотренных уровнях нагружения бетона при растяжении близки к линейным, а при сжатии обладают определенной нелинейностью. Предложенный аналитический аппарат вполне удовлетворительно описывает опытные величины деформаций ползучести бетона при сжатии и растяжении на всем интервале времени наблюдения.

линейная и нелинейная ползучесть бетона, постоянные напряжения, сжатие и растяжение, удельные относительные деформации, уровень нагружения

В теории ползучести особое место уделяется изучению «простой ползучести», т. е. процесса длительного деформирования бетона при постоянно действующих во времени величинах приложенных нагрузок (напряжений). Это связано с тем, что при установлении аналитической связи между переменными напряжениями, изменяющимися во времени по различным законам, и деформациями ползучести бетона используется представление о его деформациях при постоянных (единичных) напряжениях в условиях простого одноосного сжатия (растяжения), выражаемых с помощью функции удельных относительных деформаций ползучести $C(\sigma, t, \tau)$.

В настоящее время наиболее полно изучена ползучесть бетона при действии сжимающих нагрузок. При действии же растягивающих напряжений ползучесть бетона изучена значительно хуже, что отчасти объясняется методическими трудностями, возникающими при проведении подобных сложных экспериментов. Между тем такие исследования крайне необходимы, так как в процессе эксплуатации конструкций в бетоне могут возникать как сжимающие, так и растягивающие напряжения. В связи с этим важное значение для оценки и теоретических обобщений таких исследований приобретает вопрос о соотношении деформаций ползучести бетона при сжатии и растяжении. Сведения по этому вопросу, имеющиеся в литературе, недостаточно полны для их сравнительного анализа и весьма противоречивы по своим выводам [1]. Противоречивость имеющихся экспериментальных данных о соотношении ползучести бетона при одноосном сжатии и растяжении объясняется значительными методическими трудностями, возникающими при проведении подобных экспериментов.

Для частичного решения вопроса о соотношениях деформаций ползучести бетона при сжатии и растяжении в лабораторном корпусе ДонНАСА было проведено несколько серий экспериментальных исследований длительного деформирования бетона. Составы бетонных смесей всех серий испытаний выбирались из условий получения бетона классов В30÷В40, которые наиболее часто применяются в ответственных инженерных сооружениях. Для определения реологических характеристик бетона и аналитического описания процесса деформирования исследовались образцы-призмы с разными относительными уровнями действующих напряжений сжатия и растяжения. При этом методические особенности экспериментальных исследований позволяли определить как продольные, так и поперечные деформации бетона.

На рис. 1 и рис. 2 для образцов одной из серий опытов представлены семейства экспериментальных кривых относительных деформаций ползучести бетона при осевом сжатии и осевом растяжении. При этом на графиках показаны как деформации бетона в направлении действующих напряжений, так и в направлении им перпендикулярном.

© В. Н. Завялов, Н. А. Невгень, 2013

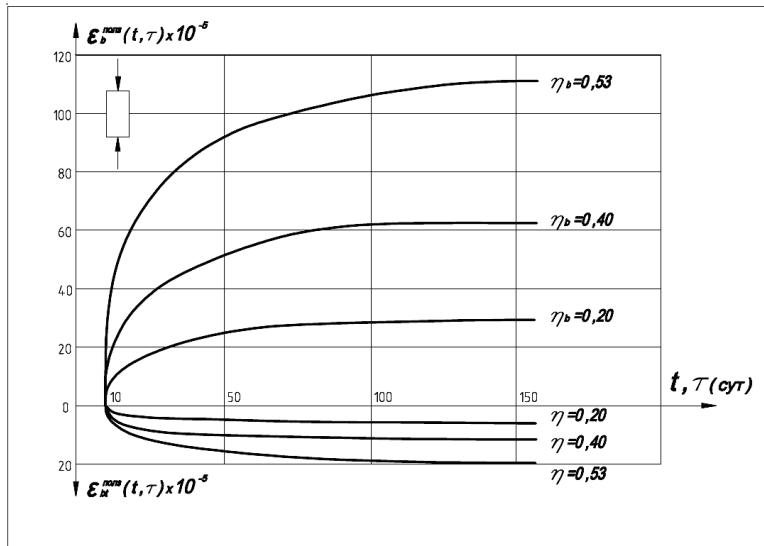


Рисунок 1 – Относительные деформации ползучести бетона при осевом сжатии.

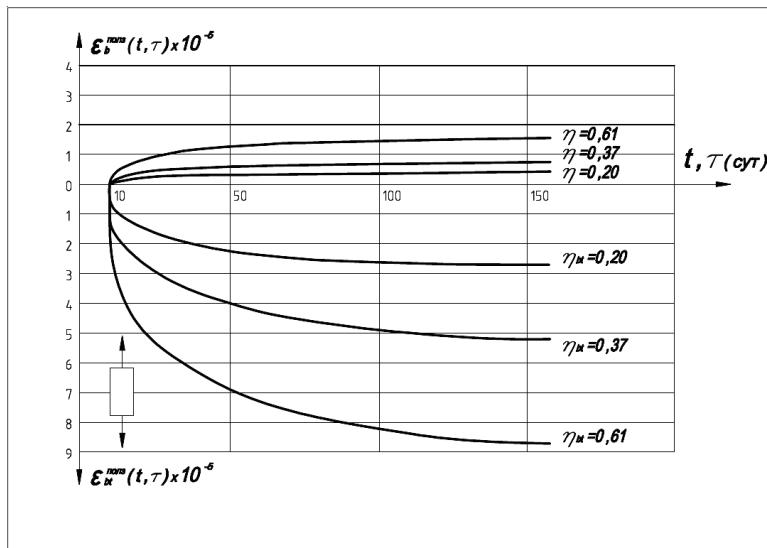


Рисунок 2 – Относительные деформации ползучести бетона при осевом растяжении.

Однако выполнить сравнительный количественный анализ реологических характеристик бетона при осевом сжатии и осевом растяжении, учитывая существенные различия в абсолютных величинах действующих в бетоне напряжений для этих семейств не представляется возможным. Поэтому от относительных деформаций ползучести бетона при осевом сжатии и осевом растяжении следует перейти к удельным относительным деформациям ползучести бетона, т. е. к деформациям ползучести бетона, вызванным единичными напряжениями.

$$C(\sigma, t, \tau) = \frac{\varepsilon_{x(y)}}{\sigma_{x(y)}}$$

На рис. 3 в одной и той же системе координат для бетона одного состава, загруженного в одном и том же возрасте, представлены два семейства одноосно сжатых (сплошная линия -----) и одноосно растянутых (-----) бетонных образцов. Пунктирной линией (- - - - -) показана линейная составляющая деформаций ползучести, выделенная традиционным способом [2]. Как следует из этих графиков, для рассмотренных уровней нагрузления бетона $\eta_{b(bt)}$ удельные относительные деформации ползучести бетона при растяжении близки к линейным, а деформации ползучести бетона при сжатии обладают определенной нелинейностью, но, очевидно, могут быть описаны одними и теми же

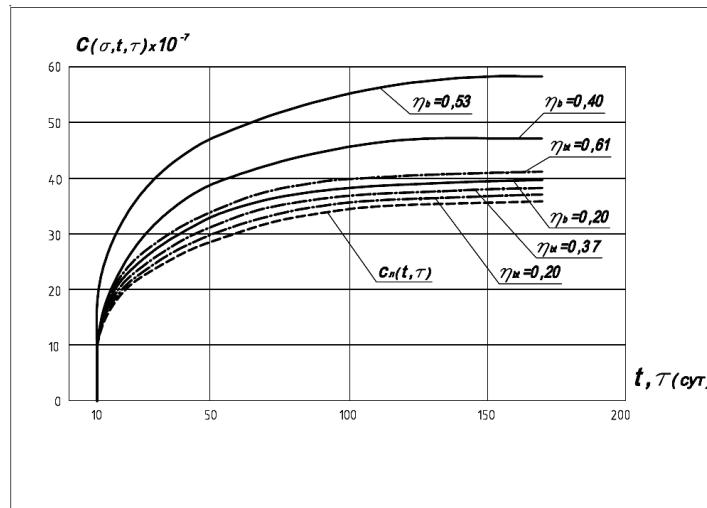


Рисунок 3 – Удельные относительные дефлорации ползучести бетона при постоянных напряжениях (----- сжатие; -.-.-.- растяжение).

аналитическими выражениями, что может существенно упростить дальнейшие экспериментально-теоретические исследования.

В настоящее время предложено несколько способов описания линейных и нелинейных составляющих удельных относительных деформаций ползучести бетона, отличающихся формой записи основных уравнений и учетом необратимости деформаций ползучести. При теоретической обработке экспериментальных данных в основу записи положено известное выражение С. В. Александровского [3], достаточно четко описывающее процесс неупругого деформирования тяжелого бетона:

$$C(\sigma, t, \tau) = C_l(t, \tau) + C_h(\sigma, t, \tau),$$

где $C_l(t, \tau)$ и $C_h(\sigma, t, \tau)$ – линейная и нелинейная составляющие удельных относительных деформаций бетона.

Как следует из выражения С. В. Александровского, нелинейная составляющая деформаций ползучести бетона определяется как разность между полными удельными деформациями ползучести и их линейной составляющей. При теоретической аппроксимации графиков экспериментальных кривых проще оперировать выражением для так называемых приведенных нелинейных деформаций ползучести, величина которых не зависит от действующих напряжений, а зависит только от возраста бетона при загружении и момента наблюдения. Эти деформации можно записать в следующем виде:

$$C_h(t, \tau) = \frac{C_h(\sigma, t, \tau)}{F(\sigma)},$$

где $F(\sigma)$ – нелинейная функция напряжений.

Для исследованных бетонов достаточно корректным для функции напряжений оказалось выражение, предложенное С. В. Александровским, Н. А. Колесниковым, О. М. Попковой [3, 4, 5], в виде:

$$F(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m,$$

где σ – действующее в бетонном образце напряжение;

σ_0 – некоторое постоянное напряжение, принятое равным 0,1 МПа.

В процессе теоретической обработки и описания экспериментальных данных реологического поведения бетона с использованием указанного аналитического аппарата было получено вполне удовлетворительное соответствие сравниваемых опытных и теоретических величин деформаций ползучести бетона при осевом сжатии и осевом растяжении для каждой из экспериментальных серий на всем интервале времени наблюдения.

В результате анализа результатов экспериментальных исследований ползучести бетона при сжатии и растяжении можно предположить, что:

- линейная составляющая удельных относительных деформаций ползучести $C_l(t, \tau)$ является постоянной реологической характеристикой бетона данного состава, загруженного в данном возрасте, и не зависит от величины и знака действующих напряжений;
- нелинейная составляющая удельных относительных деформаций ползучести является переменной реологической характеристикой бетона данного состава, загруженного в данном возрасте и зависит от величины действующих напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александровский, С. В. Ползучесть бетона при периодических воздействиях [Текст] / С. В. Александровский, В. Я. Багрий. – Москва : Стройиздат, 1970. – 168 с.
2. Яценко, Е. А. Экспериментальные исследования нелинейной ползучести бетона [Текст] / Е. А. Яценко // Научные труды КИСИ. – 1962. – Вып. 20. – С. 42–54.
3. Александровский, С. В. Нелинейные деформации ползучести бетона при сложных режимах загружения [Текст] / С. В. Александровский, О. М. Попкова // Бетон и железобетон. – 1970. – № 1. – С. 27–31.
4. Александровский, С. В. Нелинейная ползучесть бетона при ступенчато изменяющихся напряжениях [Текст] / С. В. Александровский, Н. А. Колесников // Бетон и железобетон. – 1971. – № 6. – С. 24–27.
5. Колесников, Н. А. Деформации ползучести бетона при ступенчато изменяющейся нагрузке [Текст] / Н. А. Колесников // Проблемы ползучести и усадки бетона : (Прикладные задачи теории железобетона, связанные с длительными процессами) : Второе Всесоюз. совещ., Ереван, 1974 г. : Материалы совещ. / Под ред. С. В. Александровского. – М. : Стройиздат, 1974. – С. 67–70.

Получено 22.12.2012

В. М. ЗАВЯЛОВ, М. О. НЕВГЕНЬ
ПОВЗУЧІСТЬ БЕТОНУ ПРИ ПОСТІЙНИХ НАПРУЖЕННЯХ СТИСКАННЯ І
РОЗТЯГУВАННЯ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Експериментально досліджено деформації повзучості бетону при постійних напруженнях стискання і розтягування. Встановлено, що питомі відносні деформації повзучості бетону при розглянутих умовах навантаження бетону при розтягуванні близькі до лінійних, а при стисканні мають певну міру нелінійності. Запропонований аналітичний апарат цілком задовільно описує дослідні величини деформацій повзучості бетону при стисканні і розтягуванні на всьому інтервалі часу спостереження.
лінійна і нелінійна повзучість бетону, постійне напруження, стиск і розтягування, питомі відносні деформації, рівень навантаження

VACHESLAV ZAVALOV, NICOLAY NEVGEN
CREEP OF CONCRETE AT PERMANENT TENSIONS OF COMPRESSION AND
TENSION
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Deformations of creep of concrete have been experimentally analyzed at permanent tensions of compression and tension. It has been set that specific relative deformations of creep of concrete at the considered levels of loading of concrete at tension are near to linear, and at a compression possess certain non-linearity. The offered analytical vehicle fully satisfactorily describes the experimental sizes of deformations of creep of concrete at a compression and tension on all interval of time of supervision.

linear and nonlinear creep of concrete, permanent tensions, compression and tension, specific relative deformations, level of loading

Зав'ялов В'ячеслав Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

Невгень Микола Олександрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри залізобетонних конструкцій Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження поведінки залізобетону в умовах дії підвищених температур і агресивного середовища.

Завялов Вячеслав Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

Невгень Николай Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры железобетонных конструкций Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование поведения железобетона в условиях воздействия повышенных температур и агрессивной среды.

Vacheslav Zavalov – PhD (Eng.), Associate Professor, Reinforced-Concrete Constructions, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of influence of enhance able temperatures and aggressive environment.

Nicolay Nevgan – PhD (Eng.), Associate Professor, Reinforced-Concrete Constructions Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: research of conduct of the reinforced concrete in the conditions of influence of enhance able temperatures and aggressive environment.

УДК 666.974.2

А. Н. ЕФРЕМОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ПРИ НАГРЕВЕ

Показано, что при температурах до 900 °C в огнеупорной системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ в присутствии 2–4 % Na_2O и аморфного кремнезема образуется временная керамическая связка из $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и тридимита. При температуре 1 200 °C $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ переходит в расплав и роль кристаллической связки переходит к кристобалиту и тридимиту, формирование которых началось до плавления $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и заканчивается в температурном интервале 1 200–1 400 °C, выше которого керамическая связка представлена: в композициях с 10 % шлака кристобалитом и тридимитом, в составах с 5 % шлака – тридимитом. Установлено, что керамические кремнеземистые связки, содержащие 2–4 % Na_2O и 2,5–5,0% CaO , имеют огнеупорность 1 580–1 665 °C и температуру начала деформации под нагрузкой в пределах 1 215–1 570 °C.

система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, огнеупорные вяжущие, влияние содержания Na_2O и CaO на минералообразование при 900–1 400 °C и огневые свойства

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] нами было исследовано огнеупорное вяжущее состава «доменный граншлак + кварцит + низкомодульное жидкое стекло», предназначенное для кремнеземистых бетонов – заменителей динасовых обжиговых изделий. Однако минимальный расход шлака в разработанных вяжущих и бетонах составлял соответственно 20 и примерно 5 %, что предопределило их невысокие показатели огневых свойств.

В системе и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ определяющим огнеупорным оксидом является SiO_2 , плавнями – CaO и Na_2O . Щелочной оксид является наиболее сильным плавнем по отношению к кремнезему. Температура плавления системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ уменьшается практически прямопропорционально увеличению содержания щелочного оксида. Так, если для чистого кремнезема температура ликвидуса равна 1 728 °C, то для эвтектики с максимальным содержанием $\text{SiO}_2 = 73,9\%$ – всего 793 °C, т. е. снижение температуры плавления кремнезема составляет примерно 36 °C на каждый процент введенного Na_2O [2].

В системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ первая высококремнеземистая эвтектика с температурой плавления 1 698 °C имеет состав 0,6 % $\text{CaO} + 99,4\% \text{SiO}_2$. При увеличении содержания CaO до 28 % температура плавления системы остается неизменной, а при дальнейшем вводе – снижается примерно равномерно до 1 436 °C. При этом образуется вторая высококремнеземистая эвтектика состава 37 % $\text{CaO}+63\% \text{SiO}_2$ [2].

Несмотря на то, что введение до 28 % CaO не изменяет температуру плавления системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, тем не менее, при увеличении содержания CaO непрерывно возрастает количество и снижается вязкость расплава [2, 3], а это должно понизить температуру деформации материала под нагрузкой и, следовательно, снизить предельную температуру его применения при «двухстороннем» нагреве. Поэтому в технологии динасовых огнеупоров количество минерализующей добавки, гашеной извести, ограничивают 2,5 % в пересчете на CaO [4].

Совместное воздействие на кремнезем щелочного и щелочноземельного оксидов еще более неблагоприятно. Об этом свидетельствуют кривые зависимости температуры плавления кремнезема от

содержания CaO, построенные по изолиниям ликвидуса системы Na₂O-CaO-SiO₂ [2, 3] в сечениях с постоянным содержанием Na₂O (рис. 1).

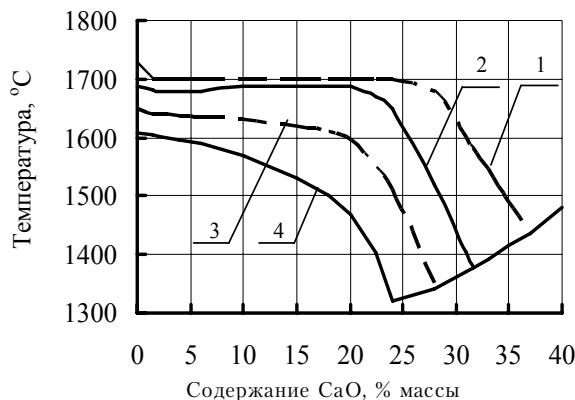


Рисунок 1 – Расчетная зависимость температуры плавления системы Na₂O-CaO-SiO₂ от содержания Na₂O: 1–4 – соответственно 0, 2, 4 и 6 % массы.

Уменьшить введение Na₂O в кремнеземистые бетоны на основе шлакощелочного вяжущего за счет снижения расхода жидкого стекла не представляется возможным. Уменьшение же расхода граншлака до величин, не превышающих введение Na₂O, даст возможность максимально сблизить огневые свойства динасового заполнителя и бетона в целом.

В работе [5] показано, что при введении 5 % доменного граншлака от массы смешанного вяжущего «доменный граншлак+кварцит» предельная температура огнеупорного шлакощелочного кремнеземистого бетона и использованных динасовых заполнителей практически одинакова. Однако такой бетон имеет низкую исходную прочность.

Как известно, аморфный микрокремнезем является высокоэффективной пущлановой добавкой к портландцементу [6], что объясняется, прежде всего, значительной растворимостью в водных растворах с высоким pH [7, 8]. Для теста шлакощелочного вяжущего pH = 13,0–14,5, для камня – 12,5–13,5 [9]. Это выше, чем для портландцемента, для которого эти величины составляют соответственно 12–13 и 12,55 [10, 11]. Поэтому аморфный микрокремнезем должен проявлять высокую активность в составе шлакощелочных вяжущих, что даст возможность повысить их исходную прочность при низком, 5–10 %, содержании доменного граншлака или примерно 2,5–5,0 % CaO. При этом сочетание в составе вяжущего высокодисперсного аморфного кремнезема и значительно более грубого тонкомолотого наполнителя из кристаллического кварцита создаст, возможно, неравновесные термодинамические условия для растворения наиболее дисперсного аморфного кремнезема в низкомодульном жидким стекле и последующей конденсации кремнекислоты на зернах-затравках тонкомолотого кварцита по механизму образования связки кремнебетона [12].

При использовании жидкого стекла с силикатным модулем 2,0–2,2 введение щелочного оксида в бетоны не будет превышать 1,5 %, в вяжущую керамическую матрицу – 3 %. Раннее минералообразование и огневые свойства таких композиций не изучались.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить влияние содержания оксидов натрия и кальция на огневые свойства и закономерности образования кристаллических фаз, ответственных за прочность вяжущей матрицы кремнеземистого шлакощелочного бетона при высоких температурах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях в качестве исходных компонентов применялись молотый кварцит Овручского рудоуправления марки ЗКТ-97 (ТУ 14-8-92-74); аморфный микрокремнезем сухого удаления Ставропольского завода ферросплавов; доменный граншлак Макеевского металлургического комбината, размолотый на Амвросиевском цементном заводе «Строма». Тонкость помола и химический состав материалов, определенные по стандартным методикам, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав и тонкость помола материалов

Материал	Содержание оксидов, % массы								Остаток на сите 0,08 мм, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	MnO	SO_3	
Кварцит марки ЗКТ-97	97,47	1,16	0,66	0,37	0,16	0,12	–	–	10,2
Микрокремнезем	94,90	2,74	0,35	0,09	2,03	–	–	–	–
Доменный граншлак	37,85	8,15	0,36	47,72	3,80	–	0,70	1,30	5,3

Затворение смесей производилось растворами дисиликата натрия, полученного смешением соответствующих количеств жидкого стекла с силикатным модулем 2,9 и раствора гидроксида натрия. При этом концентрация растворов рассчитывалась, исходя из их плотности согласно данным, приведенным в литературе [13, 14].

Образцы-цилиндры диаметром 3,6 и высотой около 5 см прессовались из полусухих смесей при давлении 40 МПа, высушивались до постоянной массы при температуре 110 °C, после чего обжигались со скоростью нагрева 200 °C/час.

Показатели огневых свойств бетонов зависят от завершенности высокотемпературных процессов перекристаллизации и рекристаллизации твердой фазы, достижения равновесия между твердой и жидкой фазами [3, 4, 15]. Поэтому, для исключения влияния указанных факторов, огневые свойства композиций изучались на образцах, предварительно обожженных в течение 12 часов при температуре 900–1 400 °C в печи с карбидокремниевыми электронагревателями. В остальном методика определения огнеупорности и температуры деформации под нагрузкой соответствовала требованиям стандартов.

Фазовый состав композиций исследовался рентгенофазовым методом на установке УРС-50 ИМ. Расшифровка рентгенограмм производилась сравнением полученных данных с характеристиками минералов, приведенными в литературе [16, 17].

Исследовались композиции, вещественный и расчетный химический составы которых приведены в табл. 2. Композиции 1–5 заведомо не являются вяжущими, поэтому минералообразование в них при обжиге не изучалось. Они были приняты лишь для сравнения при изучении влияния содержания оксидов Na_2O и CaO на огневые свойства композиций.

Таблица 2 – Составы кремнеземистых композиций

№ п/п	Расход компонентов, %				Расчетное содержание оксидов, %			
	доменный граншлак	кварцит	микрокремнезем	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	Na_2O	CaO	SiO_2	остальные
1	0	94,46	–	5,54	2	0	95,61	2,39
2	0	88,57	–	11,43	4	0	93,76	2,24
3	5,0	95,00	–	–	0,11	2,74	94,49	2,66
4	10,0	90,00	–	–	0,11	5,11	91,51	3,27
5	10,0	84,46	–	5,54	2	5,08	89,65	3,27
6	5,0	89,46	–	5,54	2	2,71	92,63	2,66
7	2	3	4	5	6	7	8	9
8	5,0	83,57	–	11,43	4	2,70	90,78	2,86
9	10,0	74,46	10,0	5,54	2,2	5,08	89,39	3,33
10	5,0	79,46	10,0	5,54	2,1	2,70	92,37	2,83
11	0	94,46	–	5,54	2	0	95,61	2,39

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ранее в работе [1] нами было показано, что в вяжущих состава «доменный граншлак + кварцит = 10 + 90» на основе раствора дисиликата натрия основным продуктом твердения является низкоосновный гидросиликат кальция, который после обжига при 800 °C превращается в $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Настоящими исследованиями установлено, что после обжига при 900 °C $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ остается единственной кристаллической фазой в аналогичной керамической связке, содержащей 10 % шлака и 2 % щелочного оксида. Об этом свидетельствует присутствие на рентгенограмме рефлексов с межплоскостными расстояниями: 0,383; 0,340; 0,298 и 0,218.

Кварцитовый наполнитель остается, вероятно, инертным, т. к. α -кварц, как известно [3, 4], при температуре 870 °С перерождается в тридимит только начинает. Уменьшение расхода шлака до 5 % практически не изменяет характер рентгенограммы композиции № 7. После обжига при 900 °С на ней лишь снижается незначительно интенсивность отражений β -волластонита. Увеличение содержания Na_2O с 2 до 4 % в композициях №№8 и 9 с 5–10 % шлака вызывает еще меньшие изменения на рентгенограммах.

При введении 10 % аморфного микрокремнезема на рентгенограмме композиции № 10 пики $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ остаются неизменными, появляются интенсивные и четкие отражения β -тридимита с межплоскостными расстояниями: 0,454; 0,406; 0,369 нм и др. Практически такой же вид имеет рентгенограмма состава № 11, на ней лишь исчезают рефлексы $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

После обжига в течение 12 часов при 1 200 °С образцов кремнеземистых вяжущих с 5–10 % шлака и с добавкой микрокремнезема и без нее на рентгенограммах кристаллические кальциевые силикаты не обнаружены. Это свидетельствует о том, что все плавни, в том числе CaO , переходят в расплав.

На рентгенограммах композиций с аморфным микрокремнеземом и без него также не наблюдается отличий. С увеличением содержания щелочи до 4 % и при переходе от композиции № 8 с 10 % шлака к составу № 9 с 5 % шлака отражения остаточного кварца и кристобалита уменьшаются, а интенсивность рефлексов тридимита повышается. Отражения кварца во всех композициях исчезают. В составах с 2 % Na_2O и 5 % шлака, с 4 % Na_2O и 10 % шлака доминируют отражения тридимита, но существует также кристобалит. В композиции с 4 % Na_2O 5 % шлака рефлексы последнего практически не фиксируются. Наоборот, с увеличением расхода шлака до 10 % в композиции с 2 % щелочного оксида отражения тридимита практически исчезают, но остаются сильные пики кристобалита. Для кремнеземистых композиций, предварительно обожженных при 900, 1 200 и 1 400 °С, общая схема структурнофазовых изменений имеет вид, приведенный в табл. 3.

Таблица 3 – Структурнофазовые изменения кремнеземистых композиций при 900–1 400 °С

Температура обжига, °С	Содержание CaO , % массы	Фазовый состав связки
900 (без микрокремнезема)	2,5	$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$
	5,0	
900 (с микрокремнеземом)	2,5	$\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$, тридимит
	5,0	
1 200	2,5	Кристобалит, тридимит
	5,0	Кристобалит
1 400	2,5	Тридимит
	5,0	Кристобалит, тридимит

Как уже указывалось, при содержании CaO в пределах 0,6–28,0 % температура плавления чистой системы $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ не изменяется. В реальных же смесях, без вводимого силиката натрия, содержащих 2,25–3,78 % примесей, каждый процент CaO , введенный в пределах от 0 до 5 %, вызывает равномерное снижение огнеупорности композиций (табл. 4). Это снижение значительно более низкое, чем от введения Na_2O , и составляет примерно 4 °С на каждый процент CaO .

Таблица 4 – Зависимость огнеупорности и температуры начала деформации кремнеземистых композиций под нагрузкой (ТНДН) от содержания оксидов натрия и кальция

№ п/п	Содержание оксидов, % массы				Огнеупорность, °С	ТНДН, °С
	Na_2O	CaO	SiO_2	примеси		
1	0	0	97,47	2,53	1 730	1 650
2		2,5	94,34	3,16	1 720	1 630
3		5	91,22	3,78	1 710	1 610
4	2	0	95,61	2,39	1 680	1 570
5		2,5	92,48	3,02	1 665	1 545
6		5	89,36	3,64	1 650	1 500
7	4	0	93,75	2,25	1 630	1 450
8		2,5	90,62	2,58	1 605	1 355
9		5	87,50	3,50	1 580	1 220

Оксиды CaO и Na_2O усиливают обоюдное флюсующее влияние на кремнеземистые композиции, что и следовало ожидать из анализа высококремнеземистой части диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, приведенной на рис. 1. Совместное введение Na_2O и CaO увеличивает количество расплава в большей степени, чем раздельное. Поэтому уже при использовании составов с 2 % Na_2O каждый процент введенного CaO увеличивает падение огнеупорности кремнеземистых составов на 6 °C, а в композициях с 4 % Na_2O это падение возрастает до 10 °C.

Повышенное содержание оксидов-плавней, особенно Na_2O , в еще большей степени снижает температуру деформации камня композиций под стандартной нагрузкой 0,196 МПа. Основное влияние на ее снижение оказывает оксид натрия, особенно при его содержании выше 2%. В композициях без щелочи каждый процент CaO , введенный до 5 %, вызывает равномерное снижение температуры начала деформации, равное 8 °C. Введение 2 и 4 % Na_2O увеличивает эту разницу соответственно до 10–14 и 38–46 °C. Для составов с 2,5 и 5,0 % CaO аналогичное снижение температуры начала деформации от содержания Na_2O значительно выше. Введение 2–4 % Na_2O понижает ее соответственно на 85–275 и 110–390 °C.

ВЫВОДЫ

- Снижение расхода шлака в камне шлакощелочных кремнеземистых вяжущих, содержащих 2–4 % Na_2O , с 10 до 5 % вызывает после обжига при температуре 1 400 °C перерождение кварцита преимущественно в тридимит.

- Керамические кремнеземистые связки, содержащие 2–4 % Na_2O и 2,5–5,0 % CaO , имеют огнеупорность 1 580–1 665 °C и температуру начала деформации под нагрузкой в пределах 1 215–1 570 °C.

- С введением заполнителей, особенно мелкого, значительная часть щелочно-щелочноземельных плавней будет поглощаться заполнителями или химически взаимодействовать с ними. Это должно снизить относительное содержание плавней в связке и повысить огневые характеристики бетонов, максимально приблизив их к свойствам динасового кирпича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ефремов, А. Н. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с повышенными жаростойкими свойствами [Текст]: дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / А. Н. Ефремов. – К., 1981. – 210 с.
- Диаграммы состояния силикатных систем [Текст]. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. – М.-Л. : Наука, 1965. – 822 с.
- Диаграммы состояния силикатных систем [Текст]. Вып. третий. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.
- Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов [Текст] / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – М. : Металлургия, 1996. – 602 с.
- Ефремов, А. Н. Сравнительная оценка свойств огнеупорных бетонов на жидким стекле с отвердителями из феррохромового и доменного гранулированного шлаков [Текст] / Ефремов А. Н., Деркач М. В., Чурсин С. И. // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська держ. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2001. – Вип. 2001-1(26) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 91–95.
- Каприлов, С. С. Влияние состава органо-минеральных модификаторов серии «МБ» на их эффективность [Текст] / С. С. Каприлов, А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 2001. – № 5. – С. 11–15.
- Аваков, В. А. Сравнительная растворимость некоторых модификаций кремнезема [Текст] / В. А. Аваков // Строительные материалы. – 1972. – № 11. – С. 35–36.
- Волженский, А. В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.
- Глуховский, В. Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. – К. : Будівельник, 1978. – 184 с.
- Мчедлов-Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] / О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1971. – 224 с.
- Баженов, Ю. М. Технология бетона [Текст] / Ю. М. Баженов. – М. : Высш. шк., 1979. – 456 с.
- Кирилишин, В. П. Кремнебетон [Текст] / В. П. Кирилишин. – К. : Будівельник, 1975. – 110 с.
- Григорьев, П. Н. Растворимое стекло [Текст] / П. Н. Григорьев, В. И. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1956. – 443 с.
- Гороновский, И. Т. Краткий справочник химика [Текст] / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К. : Наукова думка, 1974. – 991 с.
- Гегузин, Я. Е. Физика спекания [Текст] / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1967. – 360 с.
- Минералогические таблицы [Текст] / Под ред. Е. И. Семенова. – М. : Недра, 1981. – 398 с.

17. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.

Получено 25.12.2012

О. М. ЄФРЕМОВ

ЗАКОНОМІРНОСТІ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ВОГНЕТРИВКИХ
ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ ПРИ НАГРІВАННІ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Показано, що при температурі до 900 °C у вогнетривкій системі $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ в присутності 2–4 Na_2O і аморфного кремнезему утворюється тимчасова керамічна зв'язка з $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ або $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ і тридиміту. При температурі 1 200 °C $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ переходить у розплав і роль кристалічної зв'язки переходить до кристобаліту і тридиміту, формування яких почалось до плавлення $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ і закінчується в температурному інтервалі 1 200–1 400 °C, вище від якого керамічна зв'язка представлена: в композиціях з 10 % шлаку кристобалітом і тридимітом, в складах з 5 % шлаку – тридимітом. Встановлено, що керамічні кремнеземисті зв'язки з вмістом 2–4 % Na_2O і 2,5–5,0 % CaO , мають вогнетривкість 1 580–1 665 °C і температуру початку деформації під навантаженням у межах 1 215–1 570 °C.

система $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$, вогнетривкі в'яжучі, вплив вмісту Na_2O і CaO на мінералоутворення при 900–1 400 °C і вогневі властивості

ALEXANDER YEFREMOV

LAWS OF MINERAL GENESIS OF REFRACTORY SLAG-ALKALINE BINDER OF
SYSTEMS $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ AT HEATING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

It is rotined that at temperatures to 900 °C in the refractory system $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ in presence 2–4 Na_2O and amorphous silica a temporal ceramic binder appears from $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ or $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ and tridymite. At the temperature of 1 200 °C $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ passes to fusion and role of crystalline binder passes to the cristobalite and tridymite, forming of which began to melting of $\beta\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ and is closed in the temperature interval of 1 200–1 400 °C, higher than which a ceramic binder is represented: in compositions from a 10 % slag by a cristobalite and tridymite, in compositions from a 5 % slag – tridymite. It is set that ceramic silicas binders containing 2–4 % Na_2O and 2,5–5,0 % CaO , have the refractoriness of 1 580–1 665 °C and temperature of began on-loading within of 1 215–1 570 °C.

system $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$, refractory binders, influencing of maintenance Na_2O and CaO on the mineral genesis at 900–1 400 °C and fires properties

Єфремов Олександр Миколайович – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: в'яжучі і бетони на основі промислових відходів; жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Ефремов Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов; жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Alexander Yefremov – Doctor in Engineering Sciences, Professor, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: binders and concretes on the basis of industrial waste; heat-resistant concretes.

УДК 624.21

В. В. ТОДИРИКА^a, А. А. ДАВЫДЕНКО^a, А. Г. ДОЛЯ^b, Д. И. БОРОДАЙ^b

^a ООО «ВП Мост», ^b Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

АВТОДОРОЖНЫЕ МОСТЫ УКРАИНЫ – УГРОЗА БЕЗОПАСНОСТИ ДВИЖЕНИЯ ТРАНСПОРТА И ПЕШЕХОДОВ

Согласно оценкам экспертов, на дорогах общего пользования Украины на данный момент более 50 % мостов полностью или частично не соответствуют предъявляемым к ним требованиям действующих нормативных документов по грузоподъемности и габаритам. В статье анализируются причины неудовлетворительного состояния транспортных сооружений на основании данных обследований автодорожных мостов. Предлагаются мероприятия по комплексному решению проблем долговечности мостов. Приводится методика оценки технического состояния элементов мостов.

мост, долговечность, содержание, ремонт, реконструкция

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Мосты, путепроводы, эстакады, виадуки являются важнейшей составной частью автомобильных магистралей, сельских, городских дорог и улиц, благодаря которым сокращается время транспортных грузовых и пассажирских перевозок. Строительство, реконструкцию и ремонт таких сооружений нельзя недооценивать, разумеется, не только с экономической точки зрения.

В настоящее время эксплуатационное состояние мостов и путепроводов вызывает тревогу, поэтому требует объективного и критического анализа. Вследствие отсутствия службы эксплуатации, катастрофического дефицита инженеров-мостовиков, недостаточного финансирования, а также безответственности руководителей, имеющих отношение к этим сооружениям, сегодня мосты находятся в плачевном состоянии.

Мосты на автомобильных дорогах общего пользования вне населенных пунктов состоят на балансе в государственном агентстве автомобильных дорог Украины «Укравтодор», а в населенных пунктах – в органах местного самоуправления. Ориентировочно 60 % мостов «Укравтодора» и 70 % мостов органов местного самоуправления в настоящее время находятся в аварийном состоянии. В их число входят мосты, которые не соответствуют по габаритам и грузоподъемности (примерно 60 и 80 % соответственно), а также не имеют повышенных ограждений, предназначенных для защиты пешеходов от наезда автомобилей и для предотвращения падения автомобилей с моста в результате аварии на нем [1].

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АВТОДОРОЖНЫХ МОСТОВ УКРАИНЫ

Методика определения и прогноза технического состояния элементов мостов [2] является новейшим инженерным инструментом оценки надежности и долговечности. Теоретической базой методики является новейшая модель надежности и прогноза остаточного ресурса элементов мостов, сформулированная в работах [3, 4]. Модель служит для оценки технического состояния элементов моста и базируется на теории случайных марковских процессов. Показателем технического состояния является надежность элемента в процессе эксплуатации.

Принимается, что в течение жизненного цикла элемента последовательно пребывает в одном из пяти дискретных эксплуатационных состояний, каждое из которых описывается подборкой качественных и количественных показателей деградации, которые характеризуют иерархию отказов элемента и приводятся в виде классификационных таблиц [2]. Каждому эксплуатационному

состоянию соответствуют определенный уровень износа элемента и регламентируемые эксплуатационные или ремонтные мероприятия (табл. 1).

Таблица 1 – Классификация эксплуатационных состояний элементов [2]

Эксплуатационное состояние	Название эксплуатационного состояния	Характеристика состояния	Износ элемента, %	Эксплуатационные мероприятия
Состояние 1	Исправное	Соответствие проектным и нормативным требованиям	0–3	–
Состояние 2	Ограничено исправное	Частичное несоответствие проектным требованиям, не нарушаются требования предельных состояний	3–8	Текущие ремонты без ограничения движения
Состояние 3	Работоспособное	Частичное несоответствие требованиям проекта и второй группы предельных состояний, не нарушаются требования первой группы предельных состояний	8–27	Текущие ремонты с возможным ограничением скорости движения
Состояние 4	Ограничено работоспособное	Частичное несоответствие требованиям первой группы предельных состояний, не соблюдаются требования второй группы предельных состояний	27–42	Капитальный ремонт с ограничением скорости движения и грузоподъемности транспорта
Состояние 5	Неработоспособное	Не соответствие требованиям первой группы предельных состояний	42–65	Реконструкция или закрытие сооружения для движения

АНАЛИЗ СРОКОВ СЛУЖБЫ АВТОДОРОЖНЫХ МОСТОВ УКРАИНЫ

В Украине для автоматизации формализованной оценки технического состояния автодорожных мостов и генерации экспертных рекомендаций по планированию порядка проведения работ их по содержанию, ремонту и реконструкции используется аналитическая экспертная система управления мостами АЭСУМ. АЭСУМ разработана ГосДорНИИ им. Шульгина совместно с Национальным транспортным университетом при поддержке «Укравтодора» в период с 2004 по 2006 год. С 2007 года осуществляется внедрение АЭСУМ в систему эксплуатации мостов на областных уровнях [5].

База данных АЭСУМ, по состоянию на 1.01.2012 г. содержит 16 191 ед. автодорожных мостов, подчиненных «Укравтодору». Из этого общего количества паспортизировано и описано в базе данных 3 965 мостов. Распределение паспортизованных мостов по эксплуатационным состояниям приведено в табл. 2.

Таблица 2 – Распределение мостов по эксплуатационным состояниям

Состояние	1	2	3	4	5	Всего
Количество мостов, ед.	896	421	1405	908	335	3965
В процентах, %	22,6	10,6	35,4	22,9	8,5	100

Для выборки из 3 965 мостов был выполнен статистический анализ данных о времени перехода в 3-е, 4-е и 5-е эксплуатационные состояния (табл. 3).

Анализ результатов обследований автодорожных мостов свидетельствует о недостаточной их долговечности по сравнению с установленными в нормативном документе [6] значениями в 70–100 лет.

Таблица 3 – Результаты статистического анализа выборок срока службы автодорожных мостов

Эксплуатационное состояние	Математическое ожидание, μ , лет	Минимальное значение, лет	Максимальное значение, лет	Стандарт, σ , лет
Третье	45	28	62	17
Четвертое	46	32	60	14
Пятое	48	37	59	11

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕДОСТАТОЧНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АВТОДОРОЖНЫХ МОСТОВ УКРАИНЫ

Анализируя причины недостаточной долговечности мостов Украины, на основании многолетнего опыта эксплуатации, ремонта и реконструкции этих объектов, следует выделить ряд факторов.

Одним из основных факторов, значительно снижающих несущую способность и сокращающих срок службы мостов, является несвоевременная замена гидроизоляции. Изношенная гидроизоляция не выполняет свои основные функции, в результате чего поверхностная влага проникает в бетонные конструкции пролетных строений, вымывает цементный камень, что приводит к увеличению пористости бетона с последующим его разрушением. Гидроизоляция на мостах подлежит замене каждые 15 лет, что фактически не соблюдается.

Несвоевременная замена деформационных швов создает дополнительные динамические нагрузки на торцы балок пролетных строений и опоры, а также способствует постоянному увлажнению торцов балок, опорных частей и опор, что приводит к их разрушению. Деформационные швы следует переустраивать через каждые 20 лет [6], что практически не выполняется.

Выход из строя опорных частей, в том числе резиновых, из-за несвоевременной их замены (по требованиям [6] – через каждые 30 лет) создает дополнительные усилия в балках пролетных строений и опорах, значительно ускоряя процесс разрушения. В исключительных случаях заменяют и водоотводные трубы, которые являются местом проникновения воды в конструкции балок пролетных строений из-за их неплотного прилегания к поверхности балок и появления трещин в самих трубах, что приводит не только к разрушению бетона, но и к обнажению и коррозии рабочей арматуры. Водоотводные трубы подлежат замене через каждые 20 лет эксплуатации.

Сходы на мостах практически не меняются, в том числе и вышедшие из строя. А ведь отсутствие лестничных сходов на подходе к мосту усложняет проведение осмотров пролетных строений и опор, что часто приводит к производственному травматизму при осмотре мостов. Также не восстанавливаются сопряжения моста с подходом.

Мостовые конструкции из сборного железобетона в виде пустотных плит несовершены. Их нельзя объединить в единое целое из-за просчетов в работе шпоночного узла. Такие пролетные строения работают по принципу «клавишного» эффекта, при котором деформируется гидроизоляция с последующим разрушением бетона от воздействия влаги и снижается грузоподъемность, т. к. нагрузка воспринимается не всеми балками, а только теми, по которым проезжают колеса автомобилей.

Мы привели целый ряд правил технологического плана, подлежащих обязательному и качественному выполнению для поддержания жизнедеятельности мостов. Но есть и другие обстоятельства, негативно сказывающиеся на техническом состоянии мостов:

- отсутствует централизованная техническая политика и контроль над принятием технических решений и расчетов;

- в стране недостаточно профессиональных кадров для строительства и эксплуатации мостовых сооружений, применения новых технологий и обучения инженеров. Ни в одной Службе автомобильных дорог Украины нет специализированной организации по текущему ремонту мостов. В органах местного самоуправления дела обстоят еще хуже, ведь там не владеют информацией о количестве эксплуатируемых мостов и об их техническом состоянии.

ВЫВОДЫ

Для обеспечения бесперебойного и безопасного функционирования системы автодорожных мостов Украины предлагается выполнение следующих мероприятий:

- завершить паспортизацию мостов Украины;
- совершенствовать единую систему управления мостами;
- увеличить выпуск специалистов-мостовиков в высших учебных заведениях;

- создать при высших учебных заведениях курсы повышения квалификации мостовиков из числа дорожников с высшим образованием;
- увеличить количество специалистов с техническим образованием: арматурщиков, бетонщиков, монтажников с уклоном мостового дела;
- параллельно создать службы эксплуатации мостов;
- пересмотреть порядок и объемы финансирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Експлуатація і реконструкція мостів [Текст] / Н. Є. Страхова, В. О. Голубєв, П. М. Ковальов, В. В. Тодирика. – К. : Транспортна академія України, 2002. – 403 с.
2. ДСТУ-Н Б В.2.3-23:2009. Настанова з оцінювання і прогнозування технічного стану автодорожніх мостів [Текст]. – [Чинний від 2010-03-01]. - К. : Мінрегіонбуд України, 2009. – 49 с. – (Національний стандарт України).
3. Лантух-Лященко, А. І. Оцінка надійності споруди за моделлю марковського випадкового процесу з дискретними станами [Текст] / А. І. Лантух-Лященко // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво : [зб. наук. пр.]. – К. : Український транспортний університет, 1999. – Випуск 57. – С. 183–188.
4. Лантух-Лященко, А. І. Оцінка технічного стану транспортних споруд, що знаходяться в експлуатації [Текст] / А. І. Лантух-Лященко // Вісник Транспортної Академії України. –1999. – Випуск 3. – С. 59–63.
5. Боднар, Л. П. Програмний комплекс АЕСУМ. Сучасний стан та концепція подальшого розвитку [Текст] / Л. П. Боднар // Дороги і мости : [зб. наук. пр.]. – К. : ДерждорНДІ, 2010. – Випуск 12. – С. 31–39.
6. ДБН В.2.3-22:2009. Мости та труби. Основні вимоги проектування [Текст]. – [Чинний від 2010-03-01]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2009. – 52 с. – (Державні будівельні норми України).

Получено 26.12.2012

В. В. ТОДИРИКА^a, О. О. ДАВИДЕНКО^a, А. Г. ДОЛЯ^b, Д. І. БОРОДАЙ^b

АВТОДОРОЖНІ МОСТИ УКРАЇНИ – ЗАГРОЗА БЕЗПЕКИ РУХУ

ТРАНСПОРТУ ТА ПІШОХОДІВ

^aТОВ «ВП МІСТ», ^bДонбаська національна академія будівництва і архітектури

Відповідно до оцінок експертів, на дорогах загального користування України на сьогодні більше 50 % мостів повністю або частково не відповідають вимогам чинним нормативних документів щодо вантажопідйомності й габаритів. У статті аналізуються причини незадовільного стану транспортних споруд на підставі даних обстежень автодорожніх мостів. Пропонуються заходи щодо комплексного розв'язання проблем довговічності мостів. Наводиться методика оцінки технічного стану елементів мостів.

міст, довговічність, утримання, ремонт, реконструкція

VASILIY TODIRIKA^a, ALEXANDR DAVYDENKO^a, ANATOLIY DOLYA^b,

DENIS BORODAJ^b

ROAD BRIDGES OF UKRAINE – A THREAT TO THE SAFETY OF TRAFFIC
AND PEDESTRIANS

^a «Introductory enterprise MOST», ^b Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

According to estimations of experts, at present more than 50 % of Ukrainian highway bridges in full or in part mismatch demands of operating standard on loading capacity and gabarits. Reasons of bridge unsatisfactory state on the basis of the yielded diagnostic studies of highway bridges are analyzed in paper. Provisions under the complex solution of problems of bridges durability are offered. The procedure of an estimation of an engineering state of devices of bridges is resulted.

bridge, durability, maintenance, repair, reconstruction

Тодирика Василь Володимирович – генеральний директор ВАТ «ВП Міст». Наукові інтереси: ремонт та реконструкція мостових споруд.

Давиденко Олександр Олександрович – інженер, ВАТ «ВП Міст». Наукові інтереси: ремонт і реконструкція мостових споруд.

Доля Анатолій Григорович – к. т. н., професор кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньому будівництві.

Бородай Денис Ігорович – аспірант, асистент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: надійність та довговічність транспортних споруд.

Тодірика Василій Владимирович – генеральний директор ООО «ВП Мост». Научные интересы: ремонт и реконструкция мостовых сооружений.

Давиденко Александр Александрович – инженер, ООО «ВП Мост». Научные интересы: ремонт и реконструкция мостовых сооружений.

Доля Анатолий Григорьевич – к. т. н., профессор кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: использование техногенного сырья в дорожном строительстве.

Бородай Денис Игоревич – аспирант, ассистент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: надежность и долговечность транспортных сооружений.

Vasiliy Todirika – General director of «Introductive enterprise MOST». Scientific interests: bridge repair and reconstruction.

Alexandr Davydenko – engineer of the «Introductive enterprise MOST». Scientific interests: bridge repair and rehabilitation.

Anatoliy Dolya – PhD., Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenic raw materials in road building.

Denis Borodaj – post-graduate student, Assistant, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: reliability and durability of transport constructions.

УДК 691.327-462:666.97.033.1

В. Н. ПИЛИПЕНКО

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В БЕТОННОЙ СМЕСИ ПРИ ВИБРО-УДАРНОИМПУЛЬСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В статье рассматривается модифицированная цементная система при вибро-ударноимпульсном способе её уплотнения. Решается задача движения системы с учётом релаксационных процессов. Рассмотрен физический смысл релаксационных процессов, происходящих при вибро-ударноимпульсной деформации, и определён характер внутренних переменных. Получена полная система уравнений, описывающая течение модифицируемой цементной системы бетонной смеси в процессе вибро-ударноимпульсного уплотнения.

модифицированная бетонная смесь, вибро-ударноимпульсный способ уплотнения, релаксационные процессы, феноменологические уравнения движения

АКТУАЛЬНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

По сравнению с течением ньютоновских жидкостей течение модифицированной бетонной смеси при вибро-ударноимпульсной деформации обладает рядом особенностей. Так, при простом сдвиге в модифицированной бетонной смеси возникают нормальные напряжения, что не наблюдается в ньютоновских жидкостях. Вязкость модифицированных цементных систем зависит не только от приложенных напряжений (или градиентов скорости), но и от вида течения. При простом сдвиге вязкость, как правило, уменьшается, а при простом растяжении – увеличивается. При нестационарном движении системы также наблюдается ряд «неклассических» эффектов [1].

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТ, МАТЕРИАЛЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Если известны внутренние параметры, характеризующие систему, определяющее уравнение может быть установлено с необходимой точностью. Однако в общем случае мы не можем установить между тензором напряжений и тензором градиентов скорости универсальную связь, пренебрегая внутренними параметрами.

Следует отметить очевидные свойства жидкой фазы цементной системы нулевого ранга, определяющее уравнение которой в первом порядке имеет вид [1]

$$\sigma_{ik}(\xi, t) = -p\delta_{ik} + \varepsilon_0\xi\delta_{ik} + 2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\xi)v_{(ik)} \quad (1)$$

Поскольку жидкая фаза цементной системы обладает только скалярными внутренними переменными, которые изменяются с изменением плотности системы [1], вязкость при сдвиговой деформации не меняется.

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \xi_0) + (\alpha_1 + \alpha_2\xi)v_{ii}. \quad (2)$$

Неньютоновское поведение может обнаруживаться при других типах деформаций [2]. Сдвиговая вязкость жидкой фазы цементной системы нулевого ранга второго порядка зависит от градиента скорости, поскольку сдвиг приводит во втором порядке к появлению диагональных компонент тензора напряжений и одновременно к изменению объёма; это влечет за собой изменение значений внутренних параметров, определяющих измеряемую величину вязкости [3–5]. Особенностью жидкой фазы нулевого ранга является её изотропия в процессе течения.

Свойства жидкой фазы нулевого ранга не соответствуют свойствам модифицированной цементной системы хотя бы потому, что в процессе течения цементная система становится анизотропной и для её описания необходимо обращаться к системам более высокого ранга.

Не анализируя полученную систему уравнений для системы второго ранга в общем виде [1], выясним на основании представлений о строении цементной системы физический смысл релаксационных процессов, происходящих при вибро-ударноимпульсной деформации, и определим характер внутренних переменных [6].

При построении теории поведения цементной системы уплотняемой модифицированной бетонной смеси использовано то обстоятельство, что гидратированное цементное зерно является макросистемой, которую можно описывать с помощью феноменологических понятий: свободной энергии, коэффициента трения [7, 8].

Пусть рассматриваемая система состоит из гидратированных зёрен цемента с одинаковой плотностью. В цементной системе модифицированной бетонной смеси в равновесном состоянии гидратирующиеся зёрна цемента совместно с химическим модификатором образуют флокулы, размеры которых примем равными среднеквадратичному радиусу инерции \bar{R}^2 . Можно ввести также эффективный радиус флокулы r^* , определив его как расстояние от центра флокулы, на котором плотность по сравнению с её значением в центре уменьшается вдвое. Эффективный радиус связан со среднеквадратичным радиусом соотношением.

$$r^* = 0,64(\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Размеры флокул в цементной системе зависят от характера межмолекулярного взаимодействия и отличаются от размеров флокул, находящихся в цементном тесте обычной бетонной смеси. Но поскольку межмолекулярные взаимодействия в модифицированной цементной системе и обычном цементном тесте принципиально не различаются, можно полагать, что в равновесии указанные размеры существенно не различаются, то есть совпадают по порядку величины.

Между гидратирующими зёrnами цемента действуют силы различной природы, что приводит к появлению лабильных флокул, имеющих конечное время жизни и соединяющих все зёрна в единую систему, в которой могут быть флокулы различного типа (отличающиеся временем жизни), связанные с определенным типом взаимодействия.

Таким образом, цементная система в процессе физического модифицирования может быть представлена эффективной системой с лабильными флокулами, число которых зависит от температуры, давления, приложенного напряжения. Рассмотрим подробнее закон изменения числа флокул одного из типов.

Пусть K – максимально возможное число флокул. Обозначим вероятность разрушения и вероятность образования флокул за единицу времени p^- и p^+ . Тогда изменение числа флокул в единицу времени может быть найдено как разность между числом образующихся и разрушенных узлов.

$$\frac{dz}{dt} = -p^-z + (K - z)p^+. \quad (4)$$

Для стационарного случая отсюда находим

$$z_0 = \frac{p^+}{p^+ + p^-} K \approx \frac{p^+}{p^-} K. \quad (5)$$

Уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{1}{\tau}(z - z_0), \quad (6)$$

где $\tau = 1/(p^+ + p^-)$ – время релаксации, зависящее от приложенных градиентов скорости (или напряжений).

При малых градиентах скорости время релаксации может быть разложено по градиентам скорости. Тогда из формулы (6) с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости получаем уравнение (2).

Итак, один из релаксационных процессов в модифицирующейся физически цементной системе представляет собой разрушение и образование флокул. Определение вероятности образования флокулы связано с рассмотрением её природы.

Таким образом, в первом приближении строение цементной системы описывается следующим величинами: среднеквадратичным значением радиуса инерции $\langle R^2 \rangle_0$ гидратирующегося цементного зерна; типом флокул, различающихся по их средним временам жизни; числом флокул, приходящихся на единицу объёма. Предположим, что рассматриваемая система состоит из цементных зёрен

равного диаметра, а все флокулы имеют одинаковую природу и, следовательно, одинаковое время жизни.

Рассмотрим изменение размеров и формы флокул в потоке при вибро-ударноимпульсном способе уплотнения бетонной смеси.

Пронумеруем все цементные зёरна от 0 до z . Пусть s_i^α – расстояние между соседними зёренами с номерами $\alpha-1$ и α ; r_i^α – координата α -й флокулы, так что $s_i^\alpha = r_i^\alpha - r_{i-1}^{\alpha-1}$.

Сформулируем прежде всего кинетическое уравнение для функции вероятности нахождения координат $z+1$ флокулы в пространстве при заданном значении тензора градиентов скорости v_{ik} . На каждую из флокул действует упругая сила

$$2T\kappa(s_i^{\alpha+1} - s_i^\alpha) = -2T\kappa A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma \quad (7)$$

и сила гидродинамического сопротивления

$$X = \zeta(v_i^\alpha - w_i^\alpha), \quad (8)$$

где $v_i^\alpha = v_{ik} r_k^\alpha$ – скорость системы в месте, где находится α -я флокула при условии, если бы её там не было;

w_i^α – средняя скорость движения α -й флокулы;

κ – коэффициент упругости фазы между флокулами;

$\zeta = 6\pi\eta_{(s)}\alpha$ – коэффициент трения флокулы радиуса (α) в среде с вязкостью $\eta_{(s)}$.

Матрица $A_{\alpha\gamma}$ имеет вид

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & -1 & 0 & . & . & . & 0 \\ -1 & 2 & -1 & . & . & . & 0 \\ \parallel & 0 & -1 & 2 & . & . & 0 \\ & . & . & . & . & . & . \\ & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & 1 \end{array} \quad (9)$$

Скорость перемещения гидратирующихся зёрен цемента определяется из условия равновесия сил, действующих на зерно, причём к реальным силам следует добавить эффективную силу.

$$F_{\phi} = -T \frac{\partial \ln W}{\partial r_i^\alpha}. \quad (10)$$

Тогда уравнение непрерывности

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \sum_{\alpha,i} \frac{\partial (w_i^\alpha W)}{\partial r_i^\alpha} = 0 \quad (11)$$

для случая многих частиц приводит к искомому уравнению.

Считая вязкость цементной системы значительной, опускаем силу инерции и, приравнивая к нулю сумму сил (7), (8) и (10), находим выражение для средней скорости движения α -й флоккулы

$$w_i^\alpha = v_i^\alpha - \frac{2T\kappa}{\zeta} A_{\alpha\gamma} r_i^\alpha - \frac{T}{\zeta} \frac{\partial \ln W}{\partial r_i^\alpha}. \quad (12)$$

Из уравнения непрерывности (11) с использованием (12) находим кинетическое уравнение для пластиичной модифицированной цементной системы

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{\alpha} \left[\frac{T}{\zeta} \frac{\partial^2 W}{(\partial r_i^\alpha)^2} - \left(v_{ik} r_k^\alpha - \frac{2T\kappa}{\zeta} A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma \right) \frac{\partial W}{\partial r_i^\alpha} \right] + \frac{12T\kappa z}{\zeta} W. \quad (13)$$

Ортогональным преобразованием координат $r_i^\alpha = R_{\alpha\gamma} \rho_i^\gamma$ и $\rho_i^\gamma = R_{\beta\gamma} r_i^\beta$ матрица (9) может быть приведена к диагональному виду с приближенными главными значениями $\lambda_\alpha = (\pi^2 \alpha^2)/z^2$. При этом в силу свойств преобразования справедливо соотношение

$$\sum_{\alpha} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle = \sum_{\alpha} \langle r_i^\alpha r_k^\alpha \rangle. \quad (14)$$

Выпишем суммы различных степеней характеристических чисел:

$$\sum_{\alpha} \lambda_\alpha = 2z; \sum_{\alpha} \lambda_\alpha^{-1} = \frac{z^2}{6}; \sum_{\alpha} \lambda_\alpha^{-2} = \frac{z^4}{90}.$$

Уравнение (13) в новых координатах приобретает вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{\alpha} \left[\frac{T}{\zeta} \frac{\partial^2 W}{(\partial \rho_i^{\alpha})^2} - \left(v_{ik} \rho_k^{\alpha} - \frac{2T\kappa\lambda_{\alpha}}{\zeta} \rho_i^{\alpha} \right) \frac{\partial W}{\partial \rho_i^{\alpha}} \right] + \frac{6T\kappa\lambda_{\alpha}}{\zeta} W. \quad (15)$$

Умножая уравнение (15) на $\rho_i^{\gamma} \rho_k^{\gamma}$ и интегрируя по всем переменным, находим для моментов функции распределения второго порядка $\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle = \int W \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} d\rho$ следующую систему уравнений

$$\frac{d \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\alpha}} \left(\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle - \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle_0 \right) + v_{ij} \langle \rho_k^{\alpha} \rho_j^{\alpha} \rangle + v_{kj} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_j^{\alpha} \rangle, \quad (16)$$

где $\tau_{\alpha} = \frac{\zeta}{4T\kappa\lambda_{\alpha}}$ – время релаксации;

$\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle_0 = \frac{1}{2\kappa\lambda_{\alpha}}$ – равновесное значение моментов функции распределения.

Если градиенты скорости внезапно исчезают, моменты релаксируют по закону $\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle - \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle_0 \approx e^{-t/\tau_{\alpha}}$.

Таким образом, здесь внутренними переменными являются тензорные моменты $\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle$, закон изменения которых определяется системой (16). Система (16) обладает такой же структурой, как и феноменологическое уравнение [1]

$$\frac{d \xi_{ik}}{d t} = -\frac{1}{\tau} (\xi_{ik} - \xi_{ik}^0) + \beta_1 \delta_{ik} v_{ss} + \beta_2 v_{(ik)} + \beta_3 \xi_{ss} v_{(ik)} + \beta_4 \delta_{ik} \xi_{js} v_{js} + \beta_5 \xi_{jj} \delta_{ik} v_{ss} + \beta_6 \xi_{ik} v_{ss} + \beta_7 (\xi_{is} v_{sk} + \xi_{ks} v_{si}) + \beta_8 (\xi_{is} v_{ks} + \xi_{ks} v_{is}), \quad (17)$$

однако некоторые члены уравнения (17) в рассматриваемом случае исчезают.

Найдем решение системы (16) для простого сдвигового потока ($v_{12} = 0$). При этом система (16) приобретает вид (индекс зерна для простоты написания опущен)

$$\begin{aligned} \frac{d \langle \rho_1^2 \rangle}{dt} &= -\frac{1}{\tau} (\langle \rho_1^2 \rangle - \langle \rho_1^2 \rangle_0) + 2v_{12} \langle \rho_1 \rho_2 \rangle; \\ \frac{d \langle \rho_2^2 \rangle}{dt} &= -\frac{1}{\tau} (\langle \rho_2^2 \rangle - \langle \rho_2^2 \rangle_0); \\ \frac{d \langle \rho_3^2 \rangle}{dt} &= -\frac{1}{\tau} (\langle \rho_3^2 \rangle - \langle \rho_3^2 \rangle_0); \quad \frac{d \langle \rho_1 \rho_2 \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau} \langle \rho_1 \rho_2 \rangle + v_{12} \langle \rho_2^2 \rangle \\ \frac{d \langle \rho_1 \rho_3 \rangle}{dt} &= -\frac{1}{\tau} \langle \rho_1 \rho_3 \rangle + v_{12} \langle \rho_2 \rho_3 \rangle; \quad \frac{d \langle \rho_2 \rho_3 \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau} \langle \rho_2 \rho_3 \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

Решение выписанной системы имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \rho_1^2 \rangle &= \langle \rho_1^2 \rangle_0 \left[1 + 2\tau^2 v_{12}^2 \left(1 - e^{-t/\tau} - \frac{t}{\tau} e^{-t/\tau} \right) \right], \\ \langle \rho_1 \rho_2 \rangle &= \langle \rho_1^2 \rangle_0 v_{12} (1 - e^{-t/\tau}), \\ \langle \rho_2^2 \rangle &= \langle \rho_2^3 \rangle = \langle \rho_2^2 \rangle_0; \quad \langle \rho_1 \rho_3 \rangle = \langle \rho_2 \rho_3 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Выражение для $\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle$ может быть вычислено непосредственно после определения функции распределения. Окончательный результат для стационарного случая с точностью до членов второго порядка по градиентам скорости

$$\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle = \frac{1}{2\kappa\lambda_{\alpha}} [\delta_{IK} + 2\tau_{\alpha} v_{(ik)} + 2\tau_{\alpha}^2 (2v_{(si)} v_{(sk)} - v_{(si)} v_{[sk]} - v_{(sk)} v_{[si]}) + \dots]. \quad (20)$$

Характеристикой флокулы деформируемой цементной системы как целого может служить диада

$$\langle R_i R_k \rangle = \frac{1}{z} \sum_{\alpha} \langle r_i^{\alpha} r_k^{\alpha} \rangle, \quad (21)$$

которая, согласно (14) и (20), через градиенты скорости в стационарном случае записывается следующим образом

$$\langle R_i R_k \rangle = \frac{z}{12\kappa} \left[\delta_{ik} + \frac{\zeta z^2}{30\kappa T} v_{(ik)} + \frac{\zeta^2 z^4}{1260 T^2 \kappa^2} (2v_{(si)} v_{(sk)} - v_{(si)} v_{[sk]} - v_{(sk)} v_{[si]}) + \dots \right]. \quad (22)$$

Функция распределения плотности цементной системы, очевидно, удовлетворяет условиям $\int \rho(r) dr = m \int \rho(r) r dr = m \langle R_i R_k \rangle$, где m – масса гидратирующейся цементной частицы. Аппроксимируя $\rho(r)$ гауссовой функцией, из формул (22) в системе координат, где диада $\langle R_i R_k \rangle$ диагональна, получаем

$$\rho(r) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{m}{\langle R_1^2 \rangle \langle R_2^2 \rangle \langle R_3^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{r_i^2}{\langle R_i^2 \rangle}}. \quad (23)$$

Очевидно, что функция распределения плотности может быть аппроксимирована трёхосным эллипсоидом. Определяя эффективные размеры эллипсоида по уменьшению плотности вдвое, находим полуоси $a_{(i)} = 1,10 \langle R_i^2 \rangle^{1/2}$ и эффективный объём гидратирующегося цементного зерна $\Omega = 5,6 \langle R_1^2 \rangle \langle R_2^2 \rangle \langle R_3^2 \rangle^{1/2}$, который зависит от градиентов скорости. Разложение эффективного объёма по градиентам скорости не содержит членов первого порядка, поскольку $v_{ik} = 0$. Отсюда следует, что при очень малых градиентах скорости флокула деформируется в потоке без изменения объёма, а затем с возрастанием градиента скорости объём флокулы увеличивается.

Если градиенты скорости отсутствуют, все недиагональные компоненты $\langle R_i R_k \rangle$ равны нулю, а диагональные становятся равными друг другу. При этом функция распределения плотности переходит в сферически-симметричную функцию

$$\rho(r) = m \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2} \frac{r^2}{\langle R^2 \rangle_0}}. \quad (24)$$

Дополнительная диссипация энергии в деформируемой цементной системе происходит за счёт связанности точечных центров трения в единое целое. Это означает наличие в жидкой фазе дополнительных точечных сил, распределенных по объёму.

Усредненный тензор напряжений системы σ_{ik} может быть вычислен через среднее значение тензора потока импульса [4] $\sigma_{ik} = \rho v_i v_k - P_{ik}$. Здесь все величины средние. Не усредненные величины обозначим штрихом.

В линейном по скорости (стоксовом) приближении

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{V} \int \sigma'_{ik} dV. \quad (25)$$

Пусть плотность объёмных сил, действующих на деформируемую цементную систему $\sigma_i(x)$, тогда закон сохранения импульса имеет вид

$$\frac{\partial(\rho v'_i)}{\partial t} + \frac{\partial \Pi'_{il}}{\partial x_l} = \sigma_i(x). \quad (26)$$

Подстановка выражения для тензора потока импульса приводит к формуле

$$\frac{\partial(\rho v'_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v'_i v'_l)}{\partial x_l} = \frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x_j} + \sigma_{i(x)}. \quad (27)$$

Пренебрегая в уравнении (27) инерционными членами, получаем

$$\frac{\partial \sigma'_{il}}{\partial x_l} = -\sigma_{i(x)}. \quad (28)$$

Чтобы найти усредненное значение тензора напряжений, умножаем обе части уравнения (28) на x_k , интегрируем по объёму $\int \frac{\partial \sigma'_{il}}{\partial x_l} x_k dV = - \int \sigma_{i(x)} x_k dV$ и расписываем левую часть последнего соотношения

$$\int \frac{\partial(\sigma'_{il} x_k)}{\partial x_l} dV - \int \sigma'_{ik} dV = - \int \sigma_{i(x)} x_k dV. \quad (29)$$

Первый интеграл в левой части уравнения (29) преобразуем в интеграл по поверхности тела и получим $\oint \sigma'_{il} x_k df_l - \int \sigma'_{ik} dV = - \int \sigma_{i(x)} x_k dV$.

Таким образом, находим среднее значение тензора напряжений

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{V} \int \sigma'_{ik} dV = \frac{1}{V} \oint P_i x_k df + \frac{1}{V} \int \sigma_{i(x)} x_k dV. \quad (30)$$

где P – сила, действующая на единицу площади поверхности объёма.

Первый интеграл справа в уравнении (30) представляет собой тензор напряжений, связанный только с поверхностными силами, и поэтому выражение (30) может быть переписано в виде

$$\sigma_{ik} = \sigma_{(ik)}^0 + \frac{1}{V} \int \sigma_i x_k dV, \quad (31)$$

где $\sigma_{ik}^{(0)}$ – тензор напряжений при отсутствии объёмных сил, а последний член в выражении (31) описывает дополнительные напряжения, возникающие при добавлении объемных сил с плотностью σ_i .

Силы, действующие на жидкую фазу в рассматриваемом случае цементной системы, можно считать точечными. Следовательно, плотность сил

$$\sigma_i(x) = \sum_{a_\alpha} \psi_i^{a_\alpha} \delta(q_k^a + r_k^{a_\alpha} - x_k), \quad (32)$$

где q_k^a – координата центра масс a -й флокулы цементной системы;

$r_k^{a_\alpha}$ – координата a_α -й флокулы;

$\psi_i^{a_\alpha}$ – сила, действующая на a -е гидратирующееся зерно цемента a_α -флокулы.

Вычисляя с помощью (32) интеграл в выражении (31), получим

$$\int \sigma_i x_k dV = \sum_a q_k^a \sum_{a_\alpha} \psi_i^{a_\alpha} + \sum_{a_\alpha} \psi_i^{a_\alpha} r_k^{a_\alpha}. \quad (33)$$

В пределах одной флокулы $\sum_{a_\alpha} \psi_i^{a_\alpha} = 0$. Далее, поскольку все флокулы считаем одинаковыми, в последнем слагаемом суммирование по флокулам может быть заменено умножением на число флокул, и поэтому

$$\frac{1}{V} \int \sigma_i x_k dV = n \sum_{a_\alpha} \psi_i^{a_\alpha} r_k^{a_\alpha}, \quad (34)$$

где n – число флокул в единице объёма.

Полученное выражение описывает дополнительные напряжения, вызванные наличием связанных центров трения при их мгновенном положении.

Для связанных флокул с общим объёмом ф объёмные силы исчезают, когда скорости флокул и скорость потока в точке, где находится флокула, совпадают. Это произойдет тогда, когда связи между флокулами исчезнут, система тиксотропно разжижается, тензор напряжений которой возможно определить и, следовательно, для такой цементной системы

$$\sigma_{ik}^{(0)} = -p \delta_{ik} + 2\eta_{(s)}(1+1,5\varphi)v_{(ik)}. \quad (35)$$

Сила, действующая на жидкую фазу, равна по величине и обратная по знаку силе, с которой жидкость действует на зерно цемента

$$\psi_i^\alpha = -\zeta(v_i^\alpha - w_i^\alpha) \quad (36)$$

и, таким образом, добавочный член после усреднения приобретает вид

$$-n\zeta \sum_{a_\alpha} \langle (v_i^\alpha - w_i^\alpha) r_k^{a_\alpha} \rangle, \quad (37)$$

где скобки, как и ранее, обозначают усреднение по координатам всех флокул с помощью функции распределения. Используя выражения (12) и (15), вычисляем значение (35) и записываем тензор напряжений для деформируемой цементной системы в виде

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + 2(1+1,5\varphi)\eta_{(s)}v_{(ik)} + \frac{1}{2}n\zeta \sum_{a_\alpha} \frac{1}{\tau_\alpha} (\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0). \quad (38)$$

Найденное определяющее уравнение является частным случаем общего выражения [1] с тензорным внутренним параметром.

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}(\xi_{js}, t) = & -p \delta_{ik} + q \xi_{jj} \delta_{ik} + \mu(\xi_{ik} - \xi_{ik}^0) + \zeta_1 \delta_{ik} v_{ss} + \zeta_2 v_{(ik)} + \zeta_3 \xi_{ss} v_{(ik)} + \\ & + \zeta_4 \delta_{ik} \xi_{js} v_{js} + \zeta_5 \xi_{jj} \delta_{ik} v_{ss} + \zeta_6 \xi_{ik} v_{ss} + \zeta_7 (\xi_{is} v_{sk} + \xi_{ks} v_{si}) + \zeta_8 (\xi_{is} v_{ks} + \xi_{ks} v_{is}) + \\ & + \zeta_9 (\xi_{is} v_{sk} - \xi_{ks} v_{si}) + \zeta_{10} (\xi_{is} v_{ks} - \xi_{ks} v_{is}) - \frac{2}{3} (\zeta_9 + \zeta_{10}) \xi_{ss} v_{[ik]}. \end{aligned} \quad (39)$$

Соотношения (16) и (36) вместе с уравнениями движения и непрерывности образуют полную систему уравнений, описывающую течение модифицируемой цементной системы бетонной смеси в процессе вибро-ударноимпульсного уплотнения.

ВЫВОДЫ

На основании результатов экспериментально-теоретических исследований:

1. Определен физический смысл релаксационных процессов и характер внутренних переменных в процессе виброударно-импульсной деформации.

2. Построена теория поведения цементной системы уплотняемой модифицированной бетонной смеси, где гидратированное цементное зерно является макросистемой, которую можно описывать с помощью феноменологических понятий: свободной энергии и коэффициента трения. Цементная система бетонной смеси в процессе физического модифицирования представлена в виде эффективной системой с лабильными флокулами, число которых зависит от температуры, давления и приложенного напряжения.

3. Получено определяющее уравнение, являющееся частным случаем общего выражения с тензорным внутренним параметром. Полученные уравнения вместе с уравнениями движения и непрерывности образуют полную систему уравнений, описывающую течение модифицируемой цементной системы бетонной смеси в процессе виброударно-импульсного уплотнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пилипенко, В. Н. Процессы в деформируемой модифицированной бетонной смеси вибро-ударноимпульсным способом уплотнения [Текст] / В. Н. Пилипенко // Вісник Східноукраїнського національного університет ім. Володимира Даля. – 2012. – № 5 [176], ч. 2. – С. 109–116.
- Циглер, Г. Екстремальні принципи термодинаміки необратимих процесів и механіка сплошної среды [Текст] / Г. Циглер. – М. : Мир, 1976. – 315 с.
- Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа [Текст] / Л. Г. Лойцянский. – М. : Дрофа, 2003. – 900 с.
- Черный, Л. Т. Релятивистские модели сплошных сред [Текст] / Л. Т. Черный. – М. : Наука, 1988. – 288 с.
- Уоллис, Г. Одномерные двухфазные течения [Текст] / Г. Уоллис. – М. : Мир, 1982. – 456 с.
- Нигматулин, Р. И. Динамика многофазных сред [Текст]. В 2-х ч. Часть 1 / Р. И. Нигматулин. – М. : Наука, 1987. – 414 с.
- Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарев, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов; під редакцією д. т. н. В. І. Братчуна. – Вид. 2-ге, перероб. і доповн. – Макіївка-Харків : Донбас, 2011. – 336 с.
- Bazhenov, Yu. M. Modern technology of concrete [Текст] / Yu. M. Bazhenov // Technologies of concretes. – 2005. – № 1. – Р. 6–8.

Получено 27.12.2012

В. М. ПИЛИПЕНКО

РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ В БЕТОННІЙ СУМІШІ ПРИ
ВІБРО-УДАРНОІМПУЛЬСНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ
Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

У статті розглядається модифікована цементна система при вібро-ударноімпульсному способі її ущільнення. Розв'язується задача руху системи з урахуванням релаксаційних процесів. Розглянуто фізичний зміст релаксаційних процесів, що відбуваються при вібро-ударноімпульсній деформації, і визначено характер внутрішніх змінних. Отримана повна система рівнянь, що описує перебіг модифікованої цементної системи бетонної суміші в процесі вібро-ударноімпульсного ущільнення. модифікована бетонна суміш, вібро-ударноімпульсний спосіб ущільнення, релаксаційні процеси, феноменологічні рівняння руху

VOLODIMIR PILIPENCO

RELAX PROCESSES TAKING PLACE IN A CONCRETE MIX AT VIBRO IMPACT
IMPULSE DEFORMATION

Dahl Easten Ukrainian National University

The modified cementing system at vibro impact impulsive way of its impaction is reviewed in this article. It is solved the task of system movement with the account of the relax processes. It has been examined the physical sense of relax processes taking place at vibro impact impulse deformation and it was defined the character of the internal variables. It has been received the complete system of equations describing the flow of modified cementing system of concrete mix in the process of vibro impact impulse impaction.

modified concrete mix, vibro impact impulse way of impaction, relax processes, phenomenological equations of movement

Пилипенко Володимир Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри міського будівництва і господарства Східно-українського національного університету ім. В. Даля. Наукові інтереси: розробка способів підвищення корозійної стійкості бетонних і залізобетонних конструкцій, що працюють в агресивних середовищах.

Пилипенко Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры городского строительства и хозяйства Восточно-украинского национального университета им. В. Даля. Научные интересы: разработка способов повышения коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, работающих в агрессивных средах.

Volodimir Pilipenco – PhD (Eng.), Associate Professor, Municipal Facilities and Construction Department, Dahl Easten Ukrainian National University. Scientific interests: development of methods of increase of inoxidizability of concrete and reinforced-concrete constructions working in aggressive environments.

УДК 691. 33 620:197

С. Г. ГУЗІЙ

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

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОАЛЮМОСИЛИКАТОВ

Разработана математическая модель дискретного роста поры, выявлены условия образования двух типов безводных алюмосиликатных пористых структур пониженной теплопроводности – крупно- и мелкопористой. Полученные данные позволяют регулировать управление механизмом формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных алюмосиликатов при создании защитных покрытий на их основе.

вспучивание, математическая модель, пористая структура, температура, щелочные гидроалюмосиликаты

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Одним из распространенных способов защиты строительных материалов от действия высоких температур является нанесение на их поверхность теплоизоляционных покрытий, которые под воздействием тепла способны вспучиваться и создавать поризованный слой низкой температуро- и теплопроводности. Среди неорганических покрытий, способных к вспучиванию за счет удаления физически связанной воды, известны покрытия на основе жидкых стекол и ксерогеля [1–2], однако они характеризуются незначительной долговечностью и имеют ограниченное применение вследствие низкой водостойкости. В качестве альтернативных покрытий, имеющих выше описанный механизм вспучивания, но отличающихся повышенной долговечностью, известны композиции на основе щелочных гидроалюмосиликатов гейландитового типа в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nSiO}_2\text{-mH}_2\text{O}$ [3, 4], теоретические основы получения, которых приведены в работах [5, 6]. Однако в данных работах не изучался механизм образования пористой структуры щелочного алюмосиликата в момент вспучивания. Целью работы является математическое моделирование формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных гидроалюмосиликатов, предназначенных для получения защитных покрытий.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Описание поведения вспучивающихся покрытий в момент формирования пористой структуры является отдельной и сложной задачей. В связи с большим практическим значением рассматриваемой проблеме посвящено значительное количество работ [3–11]. Одной из задач является установление верификации экспериментальных данных с имеющимися теоретическими моделями. Как правило, в моделях сразу предполагается конкретный вид функциональных зависимостей с набором неопределенных коэффициентов, и задача сводится к определению численного значения этих коэффициентов, например [9]. Указанный подход прагматичен, однако затрудняет обоснование вида зависимостей. Более последовательным является подход, опирающийся на физико-химические законы и позволяющий обосновывать вид зависимостей и оценивать сделанные упрощения. Модель такого типа [11] взята за исходную в данной работе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

Формирование пористой структуры, происходящее при быстром нагреве вспучивающегося покрытия на основе щелочного алюмосиликата, – функция одновременно протекающих взаимосвязанных процессов зарождения пор, их роста, эвакуации крупных пор из внутреннего (твердого) пространства материала, находящегося в пиропластическом состоянии к границе раздела материал-воздух и фиксации в материале мелких пор.

Основным источником газовой фазы для поризации щелочного гидроалюмосиликата является химически связанная вода в цеолитоподобном продукте гидратации – гейландине [5, 6]. Одним из условий роста поры в приповерхностном слое материала, находящегося в пиропластическом состоянии, есть увеличение количества паров воды, которое достигается либо слиянием пор между собой, либо диффузионным переносом парогазовой фазы в пору материала вследствие дегидратации гейландинита. На основании изучения движения пузырьков в вязко-пластичной жидкости установлена малая вероятность столкновения и слияния пузырьков газа (водяного пара) [10]. Движущей силой диффузии является разность концентраций водяного пара C_a , выделяющегося в процессе дегидратации гейландинита, и находящихся паров воды в поре C_b . Если $C_a > C_b$, то создаются условия для роста поры, в противном случае пузырек растворится в вязко-пластичном материале, или произойдет слияние пузырьков в одну большую пору, или выйдет за поверхность материала вследствие превышения давления пара над плотностью расплавленной щелочной алюмосиликатной массы. Критическая величина радиуса поры определяется по известному выражению:

$$r_{kp} = \frac{2\sigma}{\Gamma \rho_{шас} RT - p_a}, \quad (1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения;

Γ – масса растворенного в щелочном алюмосиликате газа (водяного пара), %;

$\rho_{шас}$ – плотность щелочного алюмосиликата;

M_g – молекулярная масса газа (водяного пара);

R – газовая постоянная;

T – температура;

p_a – атмосферное давление.

Для изучения влияния физико-химических характеристик пиропластического состояния щелочного алюмосиликата (вязкость, поверхностное натяжение, коэффициент диффузии, плотность) и технологических воздействий (скорость нагрева, характер движения) на ход поризации разработана модель дискретного роста поры, сущность которой заключается в расчленении процесса роста поры и воздействий на нее элементарных, условно и взаимно независимых операций, протекающих при малых промежутках времени.

Модель дискретного роста поры описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} r_{i+1}^3 + \frac{2\sigma_{i+1}}{p_a} r_{i+1}^2 &= \alpha_i \frac{T_{i+1}}{T_i} \left(r_i^3 + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^2 \right); \\ \tau_r &= \frac{8}{3} \eta_{i+1} \int_{r_i}^r \frac{r^2 dr}{a_i (p_a r_i^3 + 2\sigma_i r_i^2) - p_a r^3 - 2\sigma_{i+1} r^2}; \\ a_i &= 1 + C_B \frac{T_{i+1} \Delta \tau_{\text{дифи}}}{\eta_i^{0.5} \left(r_i^{0.5} + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^{-0.5} \right)}. \end{aligned} \quad (2)$$

где r_i и r_{i+1} , T_i и T_{i+1} – соответственно радиусы и температуры последовательно равновесных с расплавом обезвоженного щелочного алюмосиликата пор;

τ_r – дискретное время роста поры;

η_i – динамическая вязкость обезвоженного щелочного алюмосиликата, соответствующая температуре T_i ;

a_i – коэффициент избытка газа (водяного пара) в поре;

C_B и f – коэффициенты, характеризующие диффузионный перенос;

$\Delta \tau_{\text{дифи}}$ – дискретное время диффузии газа (водяного пара) в поре.

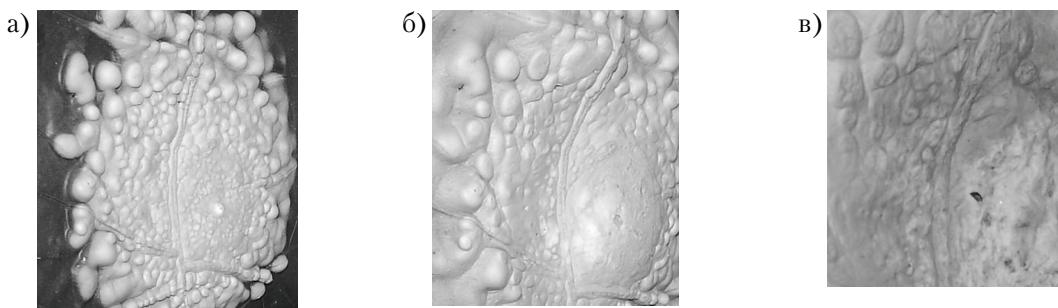


Рисунок 1 – Вспучивание (процесс поризации) щелочного гидроалюмосиликата гейландинового состава (односторонний нагрев): а – начало; б – середина; в – окончание теплового воздействия точечным источником тепла.

Температура щелочного алюмосиликата (рис. 1), т. е. его поверхности, находящейся в пиропластическом состоянии вследствие одностороннего температурного нагрева, связана со скоростью нагрева зависимостью:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{dT}{d\tau} \Delta \tau_{\text{инф}}, \quad (3)$$

где $\frac{dT}{d\tau}$ – скорость нагрева поверхности щелочного алюмосиликата.

Из полученных экспериментальных данных следует, что для алюмосиликатных расплавов при размерах пор $r = 10^{-4} \dots 10^{-1} \text{ см}$, температурах $T = 423 \dots 1473 \text{ K}$, скоростях нагрева $\frac{dT}{d\tau} = 30 \dots 300 \text{ K}$, дискретном времени диффузии $\Delta \tau = 10^{-3} \dots 10^{-1} \text{ с}$, фактором, лимитирующим скорость роста пор, является скорость массопереноса (диффузии) газовой фазы из расплава в пору с образованием разветвленных пористых структур (рис. 2).

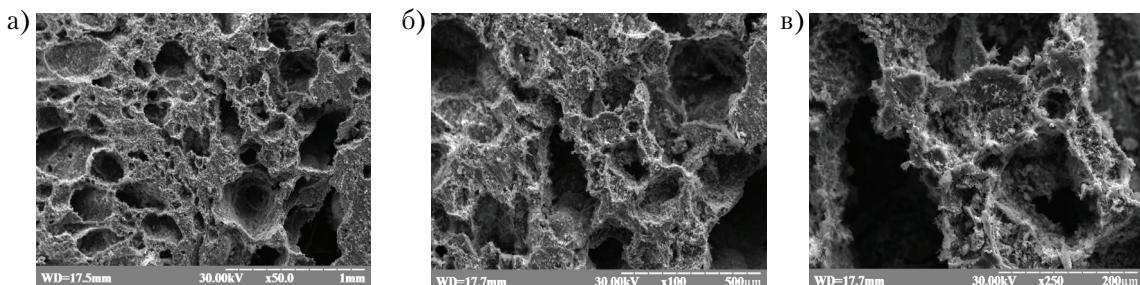


Рисунок 2 – Электронные микрографии поверхности скола щелочного гидроалюмосиликата гейландинового состава после температурного воздействия (а, б, в).

Для обеспечения необходимых скоростей роста пор в щелочном алюмосиликатном расплаве газу (водяниому пару) необходимо придать турбулентный характер движения, а также достичь оптимальной вязкости расплава щелочного алюмосиликата и функционально связанной с ней значением коэффициента диффузии газа (водяного пара) в щелочном алюмосиликate.

В результате решения уравнения Клапейрона-Менделеева для газа (водяного пара), находящегося в поре, и уравнения диффузионного потока газа на пору получено дифференциальное уравнение,

описывающее процесс роста поры при заданной скорости нагрева поверхности щелочного алюмосиликата, разности концентраций газа в щелочном алюмосиликате и поре, факторе турбулизации движущего щелочного алюмосиликата в процессе вспучивания Z_{myp} :

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{dT}{d\tau} \frac{r \left(r + \frac{2\sigma}{p_a} \right)}{3r + \frac{4\sigma}{p_a}} T^{-1} + G_1 \Delta C Z_{\text{myp}} T^{f_3} e^{-\frac{B_3}{T}} - \frac{r^{1.5}}{\left(r + \frac{2\sigma}{p_a} \right)^{0.5} \left(3r + \frac{4\sigma}{p_a} \right)}, \quad (4)$$

где $\frac{dT}{d\tau}$ – скорость роста поры;

G_1 , f_3 и B_3 – коэффициенты, учитывающие вязкостные и диффузационные свойства исследуемого щелочного алюмосиликата;

ΔC – разность концентраций газа в щелочном алюмосиликate и поре;

$Z_{myp} = \frac{V^{0.75}}{L^{0.25}}$ – фактор турбулентности (V – скорость движения расплава щелочного алюмосиликата,

L – масштаб турбулентности).

Одним из условий роста поры является обязательное поступление в нее новых количеств газа (водяных паров вследствие дегидратации гейланитита). Однако возможны случаи, при которых увеличение давления газа $\Delta p_{r,n}$ в поре вследствие притока (диффузии) в нее газа окажется меньшим по абсолютной величине, чем падение давления $\Delta p_{r,T}$ в результате охлаждения газа в поре, т. е. пора будет уменьшаться в размерах. Исходя из уравнения (4), определим критическое значение скорости нагрева поверхности щелочного алюмосиликата, соответствующее второму условию роста поры $\Delta p_{r,n} > |\Delta p_{r,T}|$:

$$\frac{dT}{d\tau} kp = G_1 \Delta C Z_{myp} T^{1+f_3} e^{-\frac{B_3}{T}} \frac{1}{r \left(1 + \frac{2\sigma}{p_a r} \right)^{1.5}}. \quad (5)$$

При скоростях нагрева поверхности щелочного алюмосиликата больше чем $\frac{dT}{d\tau} kp$ поры увеличиваются в размере. Количество газа (водяного пара) n_1 (моль), выделяющегося при дегидратации с поверхности слоя кристалла гейланитита, и радиус пузырька r_0 (см) который может образоваться из этого газа, равны:

$$\eta_1 = \frac{4\beta d_{kp}^3}{N \left(\frac{6M_{ea}}{\pi \rho_{ea} N} \right)^{2/3}} \text{ моль}; \quad r_0 \approx 7.7 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-0.5} d_{kp} \beta^{0.5} \text{ см}, \quad (6)$$

где d_{kp} – приведенный диаметр кристалла, см;

β – коэффициент формы кристалла;

M_{ea} и ρ_{ea} – молекулярная масса и плотность кристалла гейланитита;

N – число Авогадро.

По времени полного растворения пузырьков радиусом r_0 и их количеству определяют скорость насыщения газом обезвоженного щелочного алюмосиликата. Для оценки времени растворения пузырька в расплавленном щелочном алюмосиликate выведено дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс:

$$\frac{dr}{d\tau} = -S_3 Z_{myp} T^{0.5-f_1} e^{-\frac{B_3}{T}} \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{r_0^2}{V_{ua}} r \right)^{0.5} \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) позволяет определить время полного растворения пузырька радиусом r_0 :

$$\tau = \frac{S_4}{Z_{myp}} T^{f_1} \frac{e^{-\frac{B_3}{T}}}{\left(\frac{4\pi r_0^2}{3V_{ua}} \right)} \ln \left| \frac{1 + \left(\frac{4\pi}{3V_{ua}} \right)^{0.5} r_0^{1.5}}{1 - \left(\frac{4\pi}{3V_{ua}} \right)^{0.5} r_0^{1.5}} \right|, \quad (8)$$

где S_3 , S_4 , f_1 , f_1' и B_3 – коэффициенты, учитывающие физико-химические показатели свойств расплава щелочного алюмосиликата и газа;

V_{ua} – объем плотного щелочного алюмосиликата, приходящийся на один кристалл гейланитита, определяемый по формуле $V_{ua} = 38,048 \frac{d_{kp}}{\Gamma_L}$ см³, где Γ_L – массовая доля гейланитита в щелочном гидроалюмосиликate, %.

Решение уравнения (8) для реальных размеров кристаллов гейландита $d_{sp} = 10^{-4} \dots 10^{-2}$ см при температуре $T = 423 \dots 1473$ К показало, что время полного растворения газового пузырька, состоящего из перенасыщенных водяных паров, образовавшегося вследствие дегидратации поверхностного слоя кристалла гейландита, крайне мало и составляет $\tau_r = 5 \cdot 10^{-4} \dots 9 \cdot 10^{-4}$ с. При необходимой степени турбулизации и небольших скоростях нагрева расплав щелочного алюмосиликата быстро насыщается растворенными в нем перенасыщенными водяными парами и легко поризуется.

Таким образом, предлагается следующая схема процесса порообразования. Так как гейландит характеризуется двухступенчатой дегидратацией [12], то в начальный промежуток времени в результате первой дегидратации, происходящей в интервале температур 413–423 К, образуются пузырьки газа (водяного пара) с размерами меньше критических, которые растворяются в верхних расплавленных слоях щелочного алюмосиликата, поризуя его, в результате чего повышается концентрация растворенного в расплаве газа. После достижения в расплаве щелочного алюмосиликата концентрации газа, превышающей концентрацию его в поре, происходит диффузия газа с расплава в пору, что при скоростях нагрева меньше критических вызывает ее рост. В процессе роста поры разность концентраций увеличивается, так как в расплаве растворяются новые порции газа, вызванные вторичной дегидратацией гейландита в интервале температур 563–573 К, и, кроме того, с ростом поры концентрация газа в ней падает. Повышение концентрации газа, растворенного в расплаве щелочного алюмосиликата, возможно за счет максимальной турбулизации водяных паров и переменного ингредиента температур при небольших скоростях нагрева, возникающих, например, из-за неравномерности прогрева поверхности щелочного алюмосиликата пламенем огня в случае возникновения пожара.

Вышеописанные процессы порообразования способствуют, в момент вспучивания щелочного гидроалюмосиликата, образованию двух типов безводных алюмосиликатных пористых структур пониженной теплопроводности – крупно- и мелкопористой.

Процесс удаления газовой поры из поверхностных слоев расплава щелочного алюмосиликата происходит под действием выталкивающих сил, преодолевающих вязкое сопротивление, можно описать уравнением:

$$x = A \int_0^{\tau} e^{-\frac{B}{T_\tau}} T_\tau^{-1} r_\tau^2 d\tau, \quad (9)$$

где A и B – коэффициенты, учитывающие плотность и вязкость щелочного алюмосиликата;

τ – время пребывания поры в обезвоженном щелочном алюмосиликате.

Это процесс важен с точки зрения работы вспучивающегося покрытия на основе щелочного гидроалюмосиликата в момент возникновения пожара, так как пары воды, вырвавшиеся из газовой поры, способствуют уменьшению интенсивности воздействия пламени на защищаемый объект и препятствуют дальнейшему распространению.

Предметом дальнейших исследований будут процессы, связанные с математическим моделированием огнезащитного действия вспучивающегося покрытия на основе щелочных гидроалюмосиликатов, определение теплофизических свойств и оптимальной толщины слоя покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бибихина, Т. Ю. Свойства огнезащитных вспучивающихся покрытий ОВПФ-1, ОВП-1, ОВП-2 [Текст] / Т. Ю. Бибихина // Материалы VI национальной конференции по МТКМ. Варна, 14–16 октября 1991 / Под ред. проф. К. Димитрова. – Варна : Варна-пресс, 1991. – С. 107–108.
- Колганова, М. Н. Способы и средства огнезащиты древесины [Текст] / М. Н. Колганова, Ф. А. Левитес. – М. : ВНИИПО, 1985. – 57 с.
- Гузій, С. Г. Захист деревини від горення геополимерними композиціями [Текст] / С. Г. Гузій, П. В. Кривенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. – 2011. – № 41. – С. 56–64.
- Гузій, С. Г. Захист деревини лужними алюмосилікатними композиціями від дії атмосферних та вогневих чинників [Текст] / С. Г. Гузій, П. В. Кривенко, А. В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2012. – № 44. – С. 145–153.
- Кривенко, П. В. Розробка фізико-хімічних основ направленого синтезу неорганічних в'яжучих в системі $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ для отримання екологічно безпечних спечуваних матеріалів [Текст] / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, М. В. Суханевич // Будівництво України. – 1997. – № 2. – С. 46–49.
- Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems [Текст] / [P. V. Krivenko, Y. K. Pushkareva, M. V. Sukhanovich, S. G. Guziy] // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2009. – 29(10). – P. 129–142.

7. Страхов, В. Л. Математическое моделирование работы водосодержащих вспучивающихся огнезащитных покрытий [Текст] / В. Л. Страхов, А. Н. Гаращенко, В. П. Рудзинский // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – Т.12, № 1. – С. 39–46.
8. Шаршанов, А. Я. Математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося покрытия СК-1 [Текст] / А. Я. Шаршанов, А. А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Вып. 31. – С. 230–236.
9. Шаршанов, А. Я. Математическая модель вспучивающихся огнезащитных покрытий [Текст] / А. Я. Шаршанов // Проблемы пожарной безопасности. – 2011.– Вып. 30. – С. 273–280.
10. Григорьев, В. С. Технология производства пористых заполнителей для легких бетонов [Текст] / В. С. Григорьев. – К. : Госстройиздат УССР, 1963. – 145 с.
11. Юровский, В. Е. К вопросу формирования пористой структуры шлаковой пемзы [Текст] / В. Е. Юровский // Стройт. материалы, изделия и сан. техника : Респуб. межвед. научн-техн. сб. – К. : Будівельник, 1984. – Вып. 7. – С. 20–25. – ISSN 0371-1072.
12. Овчаренко, Г. И. Цеолиты в строительных материалах [Текст] / Г. И. Овчаренко, В. Л. Свиридов, Л. К. Казанцева. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2000. – 320 с.

Получено 28.12.2012

С. Г. ГУЗІЙ

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ
ЛУЖНИХ ГІДРОАЛЮМОСИЛІКАТІВ ЗДАТНИХ ДО СПУЧУВАННЯ

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

Розроблено математичну модель дискретного зростання пори, виявлено умови утворення двох типів безводних алюмосилікатних пористих структур зниженої тепlopровідності – крупно-та дрібнопористої. Отримані дані ляжуть в основу управління механізмом формування пористої структури лужних алюмосилікатів, здатних до спучування при створенні захисних покріттів на їх основі.

лужні гідроалюмосилікати, математична модель, порова структура, спучування, температура

SERGII GUZII

MATHEMATICAL MODELING OF THE FORMATION OF THE POROUS
STRUCTURE OF THE BLOATING ALKALI HYDROALUMINOSILICATES

V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National
University of Civil Engineering and Architecture

A mathematical model of a discrete increase pore formation has been worked out, two types of anhydrous aluminosilicate porous structures lower thermal conductivity - large and finely porous have been determined. These data will form the basis for the management mechanism for the formation of the porous structure bloating alkali aluminosilicate with protective coatings based on them.

bloating, mathematical model, porous structure, temperature, alkaline hydroaluminosilicates

Гузій Сергій Григорович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'яжучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Член-кореспондент Академії енергетики України. Наукові інтереси: вивчення процесів, направлених на зміну кристалічної структури на молекулярному рівні лужних алюмосилікатів за рахунок регульованих енергетичних впливів в полях гідродинамічної кавітації. Розробка покріттів, призначених для захисту бетонних, металевих і дерев'яних конструкцій від дії корозійних середовищ та вогню.

Гузій Сергей Григоревич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Член-корреспондент Академии энергетики Украины. Научные интересы: изучение процессов, направленных на изменение кристаллической структуры на молекулярном уровне в щелочных алюмосиликатах за счет регулируемых энергетических воздействий в полях гидродинамической кавитации. Разработка покрытий, предназначенных для защиты бетонных, металлических и деревянных конструкций от воздействия коррозионных сред и огня.

Sergii Guzii – PhD (Eng.), Senior Researcher, V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture. A member of the Academy of Energy of Ukraine. Scientific interests: learning processes aimed at changing the crystal structure at the molecular level in alkaline aluminosilicates through regulated energy impacts in the fields of hydrodynamic cavitation. Development of coatings for the protection of concrete, metal and wooden structures from the effects of corrosive environments and fire.

УДК 72.032/.036(477)

Т. В. РАДИОНОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ МЕТОДИКИ РЕКОНСТРУКЦИИ ТИПОВОЙ ЖИЛОЙ ЗАСТРОЙКИ

В статье рассматриваются процедуры реконструкции и модернизации жилых зданий, представляющие собой непрерывный процесс преобразования и обновления планировки и застройки с целью улучшения условий жизнедеятельности населения и обеспечения эффективного функционирования всех элементов города. В результате реконструкции жилых кварталов по мере улучшения жилищных условий должно повышаться и качество внешней жилой среды: условия для отдыха и общения, культурно-бытовое и транспортное обслуживание, микроклимат и экология. Преобразование жилой среды необходимо осуществлять исходя из интересов местного населения, а также города в целом как народнохозяйственного комплекса. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо выявлять резервы и ограничения, связанные с экономическими, архитектурно-градостроительными, планировочными решениями более высоких уровней проектирования и реконструкции.

типовая застройка, модернизация, реконструкция, развитие, перепланировка, последовательная реконструкция, консервация, реставрация

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Наиболее сложной процедурой является реконструкция типовой жилой застройки в крупных и крупнейших городах. Расположение жилого района в городе существенно влияет на социальные функции жилой среды, схему организации культурно-бытового обслуживания, планировочную структуру и подход к реконструкции.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Комплексные процедуры методики реконструкции типовой жилой застройки малоизучены и требуют системной и аналитической доработки на основании исследований, изложенных ранее различными учеными в этой области науки.

ЦЕЛИ

Первоочередной причиной реконструкции типовой жилой застройки есть рост количества населения и необходимость увеличения жилищного фонда, поскольку существующий жилищный фонд не всегда отвечает современным требованиям за своими моральными и физическими качествами, которые обуславливает постепенное его снесение. На основании вышесказанного важным становится вопрос о комплексных процедурах методики реконструкции типовой жилой застройки.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

На сегодняшний день автором обследованы жилые дома малой средней и повышенной этажности в городе Донецке по ул. 50 летия СССР, проспекту Ильича, ул. Артема, ул. Челюскинцев, ул. Университетской, проспекту Театральный, проспекту Мира, ул. Постышева, проспекту Гурова, проспекту Комсомольский, проспекту Киевский, ул. Щетинина, ул. Раздольная, ул. Прожекторная. Исходя из обследованных объектов жилой застройки с учетом комплексных процедур методики реконструкции можно сказать, что эффективность комплексного подхода к улучшению функциональной и архитектурно-планировочной организации жилой застройки, ее оздоровлению и инженерному

благоустройству, к обновлению жилого фонда наиболее отчетливо прослеживается на уровне кварталов и в целом городов [1]. Это обусловлено, во-первых, тем, что типовые жилые здания являются основным объектом реализации комплексной реконструкции. При обеспеченности реконструкции финансовыми, материально-техническими и другими ресурсами именно жилые здания представляют собой целостный архитектурный объект, в рамках которого возможно проведение в относительно короткие сроки всего комплекса реконструктивных мероприятий: сноса малоценных и строительства новых зданий, реконструкции зданий, инженерного благоустройства и озеленения территории [2]. Таким образом, рекомендуется проведение полного обследования и реконструкция территории жилой застройки.

В рамках исследований и экспериментальных проектов по реконструкции рассматривались следующие вопросы:

1. Обеспечение удобных связей жилья с основными объектами трудового и культурно-бытового обслуживания.
2. Вопросы повышение архитектурно-художественных качеств жилой застройки.
3. Обновление жилой среды в центральных исторических районах.
4. Развитие жилой среды в срединной зоне города.
5. Вопросы плотности квартальной жилой застройки.
6. Единство архитектурного вида жилой застройки, которая имеет преимущественно классические архитектурные детали, гармоническое колористическое решение.
7. Регулярность застройки и развитие социальной инфраструктуры.
8. Вопросы морального и физического износа.
9. Особенности выбора реконструкции или капитального ремонта объектов жилой застройки.
10. Возможность надстройки мансардного этажа в домах малой и средней этажности.
11. Особенности конструктивно-технического состояния жилой застройки.
12. Особенности архитектурного художественного облика объектов жилой застройки.
13. Месторасположение в структуре городской застройки.
14. Выбор проектного решения в условиях реконструкции.
15. Комплексные процедуры методики реконструкции типовой жилой застройки Поиск решений выбора метода реконструкции.
16. Вопросы учета социальных и экономических факторов при сравнении вариантов
17. Экономическое обоснование при выборе варианта реконструкции жилых зданий.
18. Вопросы хронологии развития конструктивных элементов жилых зданий, участвующих в формировании структуры объемно-пространственного решения объектов жилой застройки.
19. Вопросы разработки комплексной целевой программы при реконструкции жилых зданий.
20. Вопросы нормативно-правовых требований при реконструкции и модернизации жилых зданий и сооружений.

Комплексная процедура реконструкции сложившихся жилых районов, кварталов представляет собой процесс переустройства городской среды, содержание и продолжительность которого определяются взаимосвязанными действиями по проектированию, планированию и проведению реконструктивных мероприятий. В связи с этим понятие комплексности охватывает как проектирование объектов реконструкции, так и методы реализации проектных решений [1].

Преобразование жилой застройки может являться составной частью проекта реконструкции многофункционального центрального планировочного района, его частей (общественных комплексов и узлов, улиц, зон). Объектом проектирования комплексной реконструкции могут быть также отдельно сложившиеся жилые образования группы кварталов, кварталы, группы домов. При проектировании комплексной реконструкции жилых районов основное внимание должно быть обращено на взаимную увязку решений по планировочной организации жилой территории, сносу малоценных и строительству новых жилых зданий, а также капитальному ремонту и реконструкции сохраняемых жилых домов. Комплексность как метод реализации проекта реконструкции состоит в одновременном осуществлении мероприятий, предусмотренных проектом, и их завершении в относительно короткие сроки [4].

На основании выполненных обследований и подробных рабочих чертежей по реконструкции объектов жилой застройки города Донецка предлагается выполнять:

1. Концентрацию ресурсов на наиболее важных градостроительных объектах, полное и завершенное обновление которых в короткие сроки обеспечивает решение наиболее острых функциональных или эстетических проблем.

2. Проводить последовательное обновление сложившейся жилой среды в рамках общего градостроительного замысла, гибко реагируя на изменение взглядов на функциональную и архитектурную организацию объекта, на условия ресурсной обеспеченности его реконструкции.

3. Выбираются объекты – эталоны для сравнения реконструируемых домов с новым строительством. При выборе объектов для сравнения необходимо руководствоваться, принципом соблюдения условия сопоставимости сравниваемых объектов. Жилые дома, реконструированный и новый, должны быть сопоставимы по категории и в результате осуществления строительно-монтажных работ должны быть получены сравнимые технический и социальный эффекты [4].

4. При расчете объема капитальных вложений следует учитывать полный объем затрат, направленных на улучшение условий проживания (например, на улучшение теплоизоляции ограждающих конструкций, на ремонт сетей, устройство дополнительных инженерных коммуникаций и замену устаревшего оборудования, перепланировку квартир), а также затрат, связанных с увеличением выхода общей площади квартиры на 1 кв. м площади застройки путем повышения этажности зданий, на снос старого жилья, переселение жильцов при соблюдении норм предоставления жилой площади и обеспечения необходимой социальной инфраструктурой [3].

5. Учитывать степень реализации проектов комплексной реконструкции сложившейся жилой застройки с учетом следующих факторов:

– однородность объекта реконструкции; чем однороднее жилое образование, тем реальнее возможность провести его обновление комплексным методом [5].

– размеры капиталовложений, материально-технических ресурсов, наличие методов управления, обеспечивающих концентрацию ресурсов на объектах комплексной реконструкции.

– возможность проведения строительных работ на больших участках территории центрального района.

– достаточное количество знаний о сложившейся среде, позволяющее проводить преобразование без значительных потерь ее эстетических и функциональных качеств [5].

Обеспечение комплексного подхода при преобразовании типовой застройки с учетом оптимизации предполагает разработку архитектурно-планировочных решений с последующей разработкой проектных решений по каждому объекту рассматриваемого массива. При этом оптимальный вариант преобразования позволяет определять для каждого здания конкретные варианты преобразования из множества возможных [3]. В число возможных вариантов преобразования жилой застройки входит последовательная реконструкция, которая заключается в проведении выборочных мероприятий по одному или нескольким элементам сложившегося района. Это могут быть различные виды ремонта отдельных сохраняемых зданий или их сочетания в группе домов, строительство новых жилых и общественных зданий, реконструкция участков подземных коммуникаций, благоустройство дворов и т. п. В результате проведения такого рода реконструкции достигается улучшение городской среды и условий проживания, однако отдельные элементы планировки и застройки целостных градостроительных образований (кварталов, их групп, района) могут оказаться по отношению к действующим стандартам в разном качественном состоянии. Основой проведения последовательного преобразования должен быть периодически обновляемый перспективный проект реконструкции района, выполненный на основе методологического принципа комплексности [3].

ВЫВОДЫ

В современных условиях комплексная реконструкция жилья – это комплекс мер по переустройству жилого дома в связи с физическим или моральным износом. Она предполагает замену устаревшего или установку дополнительного инженерного оборудования, усиление конструкций, специальных мер по повышению теплотехнических характеристик здания, его перепланировку, а также увеличение жилой площади путем надстройки дополнительных этажей и мансард. Современные методы архитектурной науки и опыт реконструкции застройки городов свидетельствуют о необходимости проведения комплексных предпроектных исследований и разработок по каждому конкретному району города, как минимум по двум направлениям: разработка теоретических основ реконструкции; накопление знаний об объекте [2]. Результатом полученных знаний исследований становится определение функционального зонирования и режимов реконструкции жилых зданий, в особенности сгруппированных кварталов, при этом разрабатываются: сводный опорный план; схема функционального зонирования за очередностью реконструкции; требования к режиму реконструкции каждой зоны. В пределах зоны реконструкции определяют: санацию внутриквартальной территории, профилактический ремонт застройки и благоустройство; модернизацию застройки или ее

реконструкцию; изменение назначения некоторых объектов, износ старых сооружений, размещение новых зданий. На базе предпроектных исследований разрабатывается проект детальной реконструкции в составе предложения: относительно санации территории; формирование внешнего вида жилого квартала; сохранения, реставрации, капитального ремонта, пристройки, надстройки, новой застройки; использование существующих капитальных объектов; технико-экономических обоснований очередности строительства и его финансирование [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булгаков, С. Н. Реконструкция жилых зданий [Текст] / С. Н. Булгаков. – М. : Стройиздат, 1999. – 315 с.
2. Кутуков, В. Н. Реконструкция зданий [Текст] / В. Н. Кутуков. – М. : Высшая школа, 1981. – 267 с.
3. Кабакова, С. И. Градостроительная оценка территории городов [Текст] / С. И. Кабакова. – М. : Стройиздат. 1987. – 145 с.
4. Касьянов, В. Ф. Реконструкция жилой застройки города [Текст] / В. Ф. Касьянов. – М. : Издательство Ассоциации строительных вузов, 2002. – 112 с.
5. Маклакова Т. Г. Реновация городской застройки, жилых зданий и комплексов [Текст] / Т. Г. Маклакова. – М. : 1993. – 215 с.

Получено 02.01.2013

Т. В. РАДІОНОВ

КОМПЛЕКСНІ ПРОЦЕДУРИ МЕТОДИКИ РЕКОНСТРУКЦІЇ ТИПОВОЇ
ЖИТЛОВОЇ ЗАБУДОВИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У статті розглядаються процедури реконструкції та модернізації житлових будинків, що представляють собою безперервний процес перетворення і оновлення планування і забудови з метою поліпшення умов життєдіяльності населення і забезпечення ефективного функціонування всіх елементів міста. В результаті реконструкції житлових кварталів у міру поліпшення житлових умов повинна підвищуватися і якість зовнішнього житлового середовища: умови для відпочинку та спілкування, культурно-побутове і транспортне обслуговування, мікроклімат і екологія. Перетворення житлового середовища необхідно здійснювати виходячи з інтересів місцевого населення, а також міста в цілому як народногосподарського комплексу. Тому в кожному конкретному випадку необхідно виявляти резерви і обмеження, пов'язані з економічними, архітектурно-містобудівними, планувальними рішеннями більш високих рівнів проєктування і реконструкції.

типова забудова, модернізація, реконструкція, розвиток, перепланування, послідовна реконструкція, консервація, реставрація

TIMUR RADIONOV

COMPLEX PROCEDURES OF RECONSTRUCTION TECHNIQUE MODEL OF
APARTMENT BUILDING

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The article describes the procedures of reconstruction and modernization of residential buildings is a continuous process of transformation and renewal of planning and development to improve the living conditions of the population and ensure the effective operation of all elements of the city. The reconstruction of residential areas for the improvement of living conditions and quality should increase the external living environment: the conditions for relaxing and socializing, cultural and service, transport service, climate and ecology. Conversion of residential environment should be based on the interests of the local population, as well as the city as a whole as the national economy. Therefore, in each case, it is necessary to identify the provisions and limitations associated with the economic, architectural and town-planning, planning solutions to higher levels of design and construction.

typical construction, modernization, renovation, development, redevelopment, serial reconstruction, preservation, restoration

Радіонов Тимур Валерійович – аспірант кафедри архітектурного проєктування Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: комплексне обстеження типової забудови міст Донбасу, проблеми розширення території промислового мегаполісу.

Радионов Тимур Валерьевич – аспирант кафедры архитектурного проектирования Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: комплексное обследование типовой застройки городов Донбасса, проблемы расширения территории промышленного мегаполиса.

Timur Radionov – graduate student, Architectural Designing Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: a comprehensive survey of typical building cities of Donbas, the problem of expanding the territory of the industrial metropolis.

УДК 72.032/.036(477)

О. С. СВЕТЛИЧНАЯ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

СОВРЕМЕННОЕ ПОНИМАНИЕ ТЕРМИНА РЕВАЛОРИЗАЦИЯ В ТЕОРИИ РЕСТАВРАЦИИ ПАМЯТНИКОВ АРХИТЕКТУРЫ И ЕГО ТРАКТОВКА

Общеизвестно, что язык архитектурного творчества универсален. Архитекторы разных стран, эпох, направлений и школ понимают друг друга. Важно, чтобы так же хорошо понимали друг друга архитектор и заказчик. Возможно, что когда эти два участника архитектурного процесса будут разговаривать на одном языке, то это поможет избежать грубых ошибок в проектировании и конфликтных ситуаций в проектном процессе. В архитектурно-градостроительной деятельности все чаще используются, наряду с уже известными терминами «реконструкция» и «реставрация», иностранные термины: реновация, реабилитация, ревалоризация, ревитализация, трансформация и т. д. Толкование таких профессиональных терминов, иногда достаточно редких, иногда непросто найти даже в специальной литературе. Необходимо четкое определение новых архитектурных терминов, которые необходимо в дальнейшем внести в обязательное приложение «термины и обозначения» ДБН в 3.2.1-2004.

терминология, ревалоризация, валоризация, приспособление, восстановление, систематизация, возобновление, адаптация

Город, как сложный организм, находится в непрерывном развитии. Оно проявляется в изменениях численности населения, формы, размеров и интенсивности использования освоенных территорий, в повышении технического потенциала и усложнении информационного поля города. Эти факторы развития, подвижные и быстро меняющиеся, выступают в противоречии с более стабильной, искусственно созданной материальной средой. Процесс разрешения этих противоречий, постоянно действующий и исторически обусловленный, объективный и целенаправленный, и есть реконструкция города [6].

Формирование городов в условиях сложившейся ценной исторической застройки, имеющих культурное наследие, осуществляется на основе самостоятельных методик, преследующих различные цели и выполняющих разнохарактерные задачи. Основу любой методики или теории всегда составляет профессиональная терминология.

Среди ученых, занимающихся методологией теории реставрации, необходимо отметить: И. Грабаря, В. Зверева, Д. Лихачева, Е. Михайловского, Ю. Боброва, Ч. Бранди, П. Филиппо, Г. Гибелера и др.

В научной литературе проблема реконструкции исторических центров древних городов раскрывалась в работах ряда советских и зарубежных авторов, среди которых выделяются исследования М. Бархина, А. Беккера, Д. Брунса, Р. Гаряева, Н. Гуляницкого, А. Гутнова, В. Иванова, М. Кудрявцева, В. Лаврова, А. Махровской, Е. Михайловского, Ю. Ранинского, О. Швидковского и др., создавших в своей совокупности современную методику сохранения реставрации и использования мирового культурного наследия.

Теоретические основы современного подхода к сохранению и обогащению историко-архитектурного наследия с освещением особенностей методологии их исследований и спецификой проектирования содержатся в работах Н. Баранова, В. Белоусова, Г. Булдакова, Л. Вавакина, Г. Валюшкиса, В. Иванова, В. Мухортова, М. Орлова, В. Петербургцева, В. Подгорного, М. Посохина.

Проблема правильного толкования терминов, касающихся любых действий с памятниками архитектуры, приобрела особую актуальность сегодня. Это обусловлено тем, что чем сложнее понять

значение слова, тем проще завуалировать под него любое неправомерное действие. И к сожалению, нормативный документ «Реставраційні, консерваційні та ремонтні роботи на пам'ятках культурної спадщини» ДБН в 3.2.1-2004 не позволяет прояснить ситуацию, так как в нем представлены усредненные определения, которые каждый из участников процесса реконструкции и реставрации впоследствии может толковать по-разному.

Все чаще в архитектурно-градостроительной литературе, наряду со словами реставрация, реконструкция и консервация, встречается заимствованное из других областей наук такое понятие как «ревалоризация» (возобновление ценности).

В Словаре иностранных слов Комлева Н. Г., 2006 г. Ревалоризация – [< лат. *ge...* приставка, обозначающая возобновление + *valor* ценность] фин. возобновление размена бумажных денег на золото по номиналу [3].

В различных источниках по архитектуре и градостроительству понятие термина имеет противоречивое толкование. Например, в учебном пособии Поповой Н. А. «Реконструкция и реставрация историко-архитектурного наследия» Ревалоризация – замена утраченной и обветшалой исторической малоценней застройки новыми зданиями современной архитектуры, соблюдающей в объемно-пространственной организации историческую модульность, этажность и местный архитектурный колорит [5].

Термин нашел свое применение главным образом в отношении архитектурных сооружений. Действительно, наилучший путь сохранения зданий – это продолжать ими пользоваться, что, несомненно, предполагает некоторую модернизацию и адаптационную переделку их отдельных элементов. Можно было бы оставить проблему приспособления только в сфере технико-строительных задач реставрации архитектурных объектов, но реставрационное воздействие в целом есть в определенном смысле приспособление объекта к интересам общества, иначе говоря, его актуализация, содержащая момент адаптации с неизбежной при этом модернизацией [1].

Даже музеефикация объекта, то есть приданье памятнику статуса и вида исторического «документа», как уже не раз отмечалось выше, также есть форма приспособления к современному типу потребления. Табу, накладываемое современными принципами научной реставрации на право вторжения в подлинную материю и структуру памятника, остается в силе как главный критерий в оценке пределов приспособления [1].

Приспособление, с другой стороны, составляет важный момент действий, определяемых понятием «валоризация», близким термину «ревалоризация». Этот термин означает «наделять ценностью», или «придавать ценность». В русской терминологии в отличие от европейской этот термин не используется, хотя действия, которые он обозначает, столь же неизбежны при консервации и реставрации памятников культуры. Оба термина отражают методологические аспекты операций по приспособлению (адаптации) объекта, то есть включению его в культуру, что делает его ценным [1].

Именно «валоризацию», достижимую, посредством приспособления, имел в виду Д. С. Лихачев, когда говорил о необходимости приведения памятника в ценный для общества вид, что является одним из важных условий его сохранения для будущего [1].

Утилитарная ценность памятников архитектуры как используемых зданий имеет подчиненное значение по отношению к их художественной и исторической ценности, однако она очень существенна. Наделение памятников той или иной современной функцией создает необходимые условия для их постоянного поддержания и сохранения. Более того, как нередко отмечается в последнее время, благодаря их практическому использованию памятники лишаются своего рода отстраненности от современности, свойственной музеиным предметам, и оказываются вовлечеными в интенсивную жизнь общества. Их эмоциональное воздействие на людей становится более органичным. В соответствии с этим за последние десятилетия во многом изменилось отношение к проблеме использования памятников архитектуры. Если раньше его часто склонны были рассматривать как неизбежное зло, то сейчас к нему все более относятся как к положительному фактору при условии, конечно, что функциональное назначение определено правильно, а приспособление осуществлено продуманно и тщично [1].

Сооружения, рассматриваемые сейчас как памятники, в свое время были возведены для какой-то определенной цели, которой они известное время успешно служили. Однако в дальнейшем изменение социальной структуры общества и условий жизни приводило к тому, что старые здания переставали удовлетворять практическим потребностям. Иногда оказывалась утраченной та функция, ради которой они были созданы (феодальные замки, дворцы и многие другие виды сооружений), иногда настолько существенно менялись планировочные, технологические, санитарно-гигиенические и иные

требования, что здания оказывались уже непригодными для традиционного использования (больницы, производственные здания, многие жилые постройки и др.). В результате создавались предпосылки для перестройки старых зданий, их слома, плохого ухода, что, в свою очередь, вело к быстрому разрушению. Особенно ускорился процесс утери памятниками возможности быть использованными по прямому назначению уже в наше время. Отсюда возникает настоятельная потребность в наделении памятников архитектуры (практически их большинства) новой функцией. Правильный выбор новой функции – первейшая задача подготовки к использованию, от него более всего зависит дальнейшая судьба памятника. При решении этой задачи, естественно, учитываются местные потребности в размещении тех или иных учреждений, имеющиеся площади, транспортные возможности и многое другое, но определяющими остаются социально-культурная ценность памятника и требования его сохранности как целостного архитектурного организма [4].

На выбор функции влияют, прежде всего, художественные качества памятника. Для наиболее совершенных сооружений, прославленных шедевров архитектуры, зданий с сохранившимися интерьерами высокого художественного значения нередко бывает возможен лишь один вид использования – создание условий для наиболее широкого ознакомления с ними, их музеефикация. Следует отличать музеефикацию памятника от его приспособления под музей: в музеефицированном сооружении не размещаются коллекции, а само оно приобретает значение основного и иногда единственного экспоната [4].

Для памятников архитектуры исключен выбор функции, которая имеет перспективу расширения, поскольку объем памятника должен и впредь оставаться неизменным. Это дополнительная причина наряду с соображениями этического порядка, по которой запрещено использование памятников для размещения производства [4].

Важным требованием является также целостность функционального назначения не только отдельного памятника, но и такого архитектурного ансамбля, который в прошлом имел единое использование (усадьба, монастырь и т. п.) [4].

Чтобы старое здание могло быть полноценно использовано для новой функции, должно быть осуществлено его приспособление, т.е. комплекс работ по его частичному переустройству, но такому, которое бы в максимальной степени учитывало его значение и особенности как памятника архитектуры. Поэтому возможности приспособления стоят в прямой зависимости от возможностей реставрации. Кроме того, реставрация, основной целью которой становится максимальное продление жизни памятника, должна производиться с учетом его последующего функционального использования, которое может до некоторой степени повлиять на меру вносимых в памятник изменений. Поэтому в настоящее время принято считать, что реставрация и приспособление не могут быть оторваны друг от друга, и обе эти проблемы должны решаться единовременно и комплексно [4].

Итак, наилучшая сохранность памятников может быть достигнута только при условии, что объект востребован обществом, т.к. памятник архитектуры, утративший функцию, разрушается морально и физически. По своей сути архитектурный объект не может быть только объектом для показа, а требует непосредственного диалога со временем и человеком. Таким образом, одним из способов, с помощью которого памятник обретет право на активную жизнь и при этом не утратит своего исторического и архитектурного значения, является метод научно-обоснованного приспособления. От рационального использования памятников зависит его долговечность, а следовательно, неповторимость своеобразия городской среды.

На основании вышесказанного предлагается дать более полное определение термину ревалоризация. Таким образом, ревалоризация – совокупность научно обоснованных мероприятий, позволяющих определить предмет охраны памятника архитектуры и наделить объект новой современной функцией с минимальным вмешательством в конструктивную систему, создавая тем самым необходимые условия для сохранения объекта культурного наследия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобров, Ю.Г. Теория реставрации памятников искусства: закономерности и противоречия [Текст] / Ю. Г. Бобров. - М. : Эдсмит, 2004. – 344с.
2. ДБН В.3.2.-1-2004. Реставраційні, консерваційні та ремонтні роботи на пам'ятках культурної спадщини [Текст]. – Вводяться вперше ; введ. в дію з 1 січня 2005 р. – К. : Держбуд України, 2005. – 118 с.
3. Комлев, Н. Г. Словарь иностранных слов [Текст] / Н. Г. Комлев. – М. : ЭКСМО-Пресс, 2000. – 1308 с.
4. Реставрация памятников архитектуры [Текст] : Учеб. пособие для вузов / С. С. Подъяпольский, Г. Б. Бессонов, Л. А. Беляев, Т. М. Постникова; Под общ. ред. С. С. Подъяпольского. – М. : Стройиздат, 1988. – 264 с . – ISBN 5-274-00009-6.

5. Попова, Н. А. Реконструкция и реставрация историко-архитектурного наследия: Учебное пособие [Текст] / Н. А. Попова. – Саратов : Аквариус, 2003. – 99 с.
6. Хасиева, С. А. Архитектура городской среды: Учебное пособие для вузов [Текст] / С. А. Хасиева. – М. : Стройиздат, 2001. – 200 с.

Получено 02.01.2013

О. С. СВЕТЛІЧНА

СУЧАСНЕ РОЗУМІННЯ ТЕРМІНУ РЕВАЛОРИЗАЦІЯ В ТЕОРІЇ РЕСТАВРАЦІЇ
ПАМ'ЯТОК АРХІТЕКТУРИ ТА ЙОГО ТРАКТУВАННЯ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Загальновідомо, що мова архітектурної творчості універсальна. Архітектори різних країн, епох, напрямів та шкіл розуміють один одного. Важливо, щоб так само добре розуміли один одного архітектор і замовник. Можливо, що коли ці два учасники архітектурного процесу будуть розмовляти однією мовою, то це допоможе уникнути грубих помилок у проектуванні та конфліктних ситуацій у проектному процесі. В архітектурно-містобудівній діяльності все частіше використовуються, поряд з уже відомими термінами «реконструкція» і «реставрація», іноземні терміни: реновація, реабілітація, ревалоризація, ревіталізація, трансформація і т. д. Глумачення таких професійних термінів, іноді досить рідкісних, іноді непросто знайти навіть у спеціальній літературі. Необхідне чітке визначення нових архітектурних термінів, які необхідно надалі внести в обов'язковий додаток «терміни і позначення» ДБН в 3.2.1-2004. **термінологія, ревалоризація, валоризація, пристосування, відновлення, систематизація, відновлення, адаптація**

OLESIJA SVETLICHNAYA

CONTEMPORARY UNDERSTANDING OF REVALORIZATION IN THE
RESTORATION OF ARCHITECTURAL MONUMENTS THEORY AND ITS
INTERPRETATION

Donbas National Academy of Engineering and Architecture

It is well known that this architectural creativity universal. Architects of different countries, eras, trends and schools understand each other. It is important that as well understand each other architect and client. It is possible that when these two members of the architectural process will speak the same language, it helps to avoid gross errors in design and conflict in the project process. In architectural and urban development, along with the already-known term «reconstruction» and «restoration» foreign terms: renovation, rehabilitation, valorization, revitalization, transformation, etc. Are increasingly being used. Interpretation of such professional terms, sometimes quite rare, sometimes difficult to find even in the literature. Must clearly identify new architectural terms that must continue to make mandatory application «terminology and symbols» DBN in 3.2.1-2004.

terminology, valorization, adaptation, recovery, classification, restoration, adaptation

Свєтлічна Олеся Сергіївна – пошукувач кафедри архітектурного проектування Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: дослідження проблеми збереження та розвитку історично сформованої міської забудови, принципів ревалоризації історико-архітектурних об'єктів.

Светличная Олеся Сергеевна – соискатель кафедры архитектурного проектирования Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: исследование проблемы сохранения и развития исторически сложившейся городской застройки, принципов ревалоризации историко-архитектурных объектов.

Olesija Svetlichnaya – Researcher, Architectural Designing Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the problems of preservation and study of the historical urban development, the study of the principles of revalorization of historical and architectural sites.

ЗМІСТ

ГАРА А. О. Вплив багатофракційного каркасу на механічні властивості модифікованих епоксидних композицій, що працюють у контакті з адсорбційно-активними середовищами	3
ШИШКІН О. О., ШИШКІНА О. О., ЩЕРБА В. В. Особливості використання відходів гірничо-збагачувальних комбінатів у виробництві будівельних матеріалів	8
ДЕРЕВ'ЯНКО В. М., ПОЛТАВЦЕВ А. П., МАКСИМЕНКО А. А., КОНДРАТЬЄВА Н. В. Фізико-механічні властивості магнезіального каменю	13
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., АЛЕКСАНДРОВА О. В., ГРИЦУК І. В., КОСТАНДА Ю. В., НАГОРНА Н. П., ПОСТНИКОВ В. А., СОБОЛЬ О. В., ФРОЛОВА С. О., ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В., ПОКИНТЕЛИЦЯ О. А., МОЗГУНОВА Т. В. Етапи розвитку кластерно-коагуляціонної теорії кристалізації переохолоджених рідин	21
ТАТАРЕНКО М. М. Використання пін, мінералізованих залізистими комплексами, для виробництва пінобетону	32
БАЧУРІН О. М., НЕФЕДОВ В. В. Технологія виробництва еврорубероїду з використанням місцевої сировини та відходів	37
СОХІНА С. І., ШЕВЧЕНКО О. М. Декоративні і захисні властивості покріттів, що містять пофарбовані у структурі полімери	43
АСТАХОВА Н. В. Дослідження наповнювача з активованих відходів ГЗК, залізосилікатного лужного колоїдного розчину, а також їх впливу на гідратацію портландцементу	48
СВІНАРЬОВ М. О. Вплив технології модифікації нафтополімерної смоли термоеластопластом типу СБС на властивості рідких в'яжучих	53
ОНИЩЕНКО А. М., НЕВІНГЛОВСЬКИЙ В. Ф., ГАРКУША М. В., РІЗНІЧЕНКО О. С., АКСЬОНОВ С. Ю., БІЛАН О. О. Заходи з підвищення колієстійкості асфальтобетонного покриття автомобільних доріг з інтенсивним рухом великовантажних транспортний засобів	58
ЄРМОЛЮК Р. С. Аналіз стану і перспектив розвитку нормативної документації, яка регламентує якість і безпеку фарб в Україні, у контексті загальноєвропейських норм	66
ПИРІГ Я. І., ГАЛКІН А. В., ЗОЛОТАРЬОВ В. О. Визначення когезії бітумних в'яжучих на когезіометрі КХД-1	71
ДОЛЯ А. Г., ГУЛЯК Д. В., КОНОВАЛОВ В. В., ГУБАР А. В. Холодні асфальтобетони на основі роздріджуваних бітумів	78
РОМАСЮК Є. О., БРАТЧУН В. І., ГОНЧАРЕНКО В. В., АХМЕД ТАЛІБ МУТТАШАР МУТТАШАР Оцінка впливу активованих мінеральних порошків і полімерних модифікаторів на температуру крихкості асфальтов'яжучої речовини	84
БРАТЧУН В. І., ПАКТЕР М. К., СТУКАЛОВ А. А., БЕСПАЛОВ В. Л., НАРИЖНА О. М. Особливості реологічної поведінки зістарених бітумів	92
ЛЯШЕНКО Т. В., КРЮКОВСЬКА С. А. Реологічні критерії при оптимізації фіброполімер- цементних композицій для наливних покріттів підлог	101
ЗОЛОТАРЬОВА В. В., ГРИГОРЕНКО Т. І., КОЧЕРГІН Ю. С., САМОЙЛОВА О. Е. Вплив дрібнодисперсних наповнювачів на знос епоксидних і епоксидно-каучукових полімерів	108
АЛЬ-ШАМСІ ХАЛЕД АЛІ САІД Міцність і деформації модифікованого піщаного бетону при осьовому стисненні	115
КОВАЛЬ С. В., САВЧЕНКО С. В. Вплив добавок на однорідність міцності бетону в будівельному елементі	121
ЄФРЕМОВ О. М. Оцінка можливості заміни кварцового піску в бетонах гранітним відсівом	127
КІЦЕНКО Т. П. Термомеханічні властивості вогнетривких алюмосилікатних бетонів на основі рідкого скла	133

ЗАЙЧЕНКО М. М., СЕРДЮК О. І. Бетони з високим вмістом золи для масивних залізобетонних конструкцій	137
САЛІХ Ф., КОВАЛЬ С. В. Підвищення збереження бетонної суміші при поетапному введенні добавок	145
ЄГОРОВА О. В., ПЕТРИК І. Ю., ГУБАР В. М. Вплив модифікаторів на фізико-механічні властивості цементного бетону	152
ЗАВЯЛОВ В. М., НЕВГЕНЬ М. О. Повзучість бетону при постійних напруженнях стискання і розтягування	158
ЄФРЕМОВ О. М. Закономірності мінералоутворення вогнетривких шлаколужних в'яжучих системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при нагріванні	163
ТОДИРИКА В. В., ДАВИДЕНКО О. О., ДОЛЯ А. Г., БОРОДАЙ Д. І. Автодорожні мости України – загроза безпеки руху транспорту та пішоходів	169
ПИЛИПЕНКО В. М. Релаксаційні процеси, що відбуваються в бетонній суміші при віброударно-імпульсній деформації	174
ГУЗІЙ С. Г. Математичне моделювання формування пористої структури лужних гідроалюмосилікатів здатних до спечування	182
РАДІОНОВ Т. В. Комплексні процедури методики реконструкції типової житлової забудови	189
СВЕТЛІЧНА О. С. Сучасне розуміння терміну ревалоризація в теорії реставрації пам'яток архітектури та його трактування	194

СОДЕРЖАНИЕ

ГАРА А. А. Влияние многофракционного каркаса на механические свойства модифицированных эпоксидных композиций, работающих в контакте с адсорбционно-активными средами	3
ШИШКИН А. А., ШИШКИНА А. А., ЩЕРБА В. В. Особенности использование отходов горно-обогатительных комбинатов в производстве строительных материалов	8
ДЕРЕВЯНКО В. Н., ПОЛТАВЦЕВ А. П., МАКСИМЕНКО А. А., КОНДРАТЬЕВА Н. В. Физико-механические свойства магнезиального камня	13
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., АЛЕКСАНДРОВА О. В., ГРИЦУК И. В., КОСТАНДАЮ. В., НАГОРНАЯ Н. П., ПОСТНИКОВ В. А., СОБОЛЬ О. В., ФРОЛОВА С. А., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В., ПОКИНТЕЛИЦА Е. А., МОЗГУНОВА Т. В. Этапы развития кластерно-коагуляционной теории кристаллизации переохлажденных жидкостей	21
ТАТАРЕНКО Н. Н. Использование пен, минерализованных железистыми комплексами, для производства пенобетона	32
БАЧУРИН А. Н., НЕФЕДОВ В. В. Технология производства еврорубероида с использованием местного сырья и отходов	37
СОХИНА С. И., ШЕВЧЕНКО О. Н. Декоративные и защитные свойства покрытий, содержащих структурноокрашенные полимеры	43
АСТАХОВА Н. В. Исследование наполнителя из активированных отходов ГОК, железосиликатного щелочного коллоидного раствора, а также их влияния на гидратацию портландцемента	48
СВИНАРЕВ М. А. Влияние технологии модификации нефтеполимерной смолы термоэласто- пластом типа СБС на свойства жидких вяжущих	53
ОНИЩЕНКО А. Н., НЕВИНГЛОВСКИЙ В. Ф., ГАРКУША Н. В., РИЗНИЧЕНКО А. С., АКСЕНОВ С. Ю., БИЛАН А. А. Меры по повышению колеестойкости асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог с интенсивным движением большегрузных транспортных средств	58
ЕРМОЛЮК Р. С. Анализ состояния и перспективы развития нормативной документации, которая регламентирует качество и безопасность красок в Украине, в контексте общеевропейских норм	66
ПЫРИГ Я. И., ГАЛКИН А. В., ЗОЛОТАРЕВ В. А. Определение когезии битумных вяжущих на когезиометре КХД-1	71
ДОЛЯ А. Г., ГУЛЯК Д. В., КОНОВАЛОВ В. В., ГУБАРЬ А. В. Холодные асфальтобетоны на основе разжиженных битумов	78
РОМАСЮК Е. А., БРАТЧУН В. И., ГОНЧARENKO В. В., АХМЕДТАЛИБ МУТТАШАР МУТТАШАР Оценка влияния активированных минеральных порошков и полимерных модификаторов на температуру хрупкости асфальтовяжущего вещества	84
БРАТЧУН В. И., ПАКТЕР М. К., СТУКАЛОВ А. А., БЕСПАЛОВ В. Л., НАРИЖНАЯ О. Н. Особенности реологического поведения состаренных битумов	92
ЛЯШЕНКО Т. В., КРЮКОВСКАЯ С. А. Реологические критерии при оптимизации фиброполимерцементных композиций для наливных покрытий полов	101
ЗОЛОТАРЕВА В. В., ГРИГОРЕНКО Т. И., КОЧЕРГИН Ю. С., САМОЙЛОВА Е. Э. Влияние мелкодисперсных наполнителей на износ эпоксидных и эпоксидно-каучуковых полимеров	108
АЛЬ-ШАМСИ ХАЛЕД АЛИ САИД Прочность и деформации модифицированного песчаного бетона при осевом сжатии	115
КОВАЛЬ С. В., САВЧЕНКО С. В. Влияние добавок на однородность прочности бетона в строительном элементе	121
ЕФРЕМОВ А. Н. Оценка возможности замены кварцевого песка в бетонах гранитным отсевом	127
КИЦЕНКО Т. П. Термомеханические свойства алюмосиликатных огнеупорных бетонов на основе жидкого стекла	133

ЗАЙЧЕНКО Н. М., СЕРДЮК А. И. Бетоны с высоким содержанием золы для массивных железобетонных конструкций	137
САЛИХ Ф., КОВАЛЬ С. В. Повышение сохранности бетонной смеси при поэтапном введении добавок	145
ЕГОРОВА Е. В., ПЕТРИК И. Ю., ГУБАРЬ В. Н. Влияние модификаторов на физико-механические свойства цементных бетонов	152
ЗАВЯЛОВ В. Н., НЕВГЕНЬ Н. А. Ползучесть бетона при постоянных напряжениях сжатия и растяжения	158
ЕФРЕМОВ А. Н. Закономерности минералообразования огнеупорных шлакощелочных вяжущих системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ при нагреве	163
ТОДИРИКА В. В., ДАВЫДЕНКО А. А., ДОЛЯ А. Г., БОРОДАЙ Д. И. Автодорожные мосты Украины – угроза безопасности движения транспорта и пешеходов	169
ПИЛИПЕНКО В. Н. Релаксационные процессы, происходящие в бетонной смеси при вибродеформации	174
ГУЗИЙ С. Г. Математическое моделирование формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных гидроалюмосиликатов	182
РАДИОНОВ Т. В. Комплексные процедуры методики реконструкции типовой жилой застройки	189
СВЕТЛИЧНАЯ О. С. Современное понимание термина ревалоризация в теории реставрации памятников архитектуры и его трактовка	194

CONTENTS

GARA ANATOLIY. The influence of multi-fractional frame on mechanical properties of modified epoxy rubber resins in contact with adsorption-active media	3
SHISHKIN ALEXANDER, SHISHKINA ALEXANDRA, SCHERBA VLADIMIR. Features of the use of wastes of mining and processing in the production of building materials	8
DEREVIANKO VIKTOR, POLTAVTSEV ALEXANDER, MAKSIMENKO ANDREI, KONDRATYEVA NATALIA. Physicomechanical properties of magnesia stone	13
ALEKSANDROV VALERY, ALEKSANDROVA OLGA, GRITSUK IGOR, KOSTANDA YURI, NAGORNAYA NINA, POSTNIKOV VALERIY, SOBOL OKSANA, FROLOVA SVETLANA, SHCHEBETOVSAYA NATALIYA, POKYNTELYTSIA OLENA, MOZGUNOVA TATIANA. Stages of development of the cluster-coagulation theory of crystallization supercooled liquids	21
TATARENKO NYKOLAY. Usage of the mineralized with iron complexes foam for foamed concrete	32
BACHURIN ALEXEY, NEFEDOV VLADISLAV. Production technology of evroruberoid with using local raw materials and waste	37
SOKHINA SVETLANA, SHEVCHENKO OLGA. Decorative and protective properties of coatings containing structurally colored polymers	43
ASTAKHOVA NATALIA. Waste activated filling of ore-dressing enterprise ferriferous alkaline colloidal solution as well as their influence on portland cement hydration investigation	48
SVYNAROV MAXIM. The impact of technology modifications petroleum resin type SBS thermoplastic elastomers on the properties of liquid binder	53
ONISCHENKO ARTHUR, NEVINGLOVSKY VADYM, GARKUSHA MYKOLAY, OLEKSANDR RIZNICHENKO, AKSENOV SERGEI, BILAN OLEXANDER. Measures to improve track hardness of asphalt concrete roads with heavy traffic of heavy vehicles	58
IERMOLIUK ROMAN. Analysis of the state and prospects of developing the documents, which regulate quality and safety of paints in Ukraine in the context of European standards	66
PYRIG YAN, GALKIN ANDREY, ZOLOTARYOV VIKTOR. Determination of cohesion of bituminous binders on cohesive meter CHD-1	71
DOLYA ANATOLIY, GULYAK DENIS, KONOVALOV VLADIMIR, GUBAR ANTON. Cold asphalt beton on the basis of the diluted bitumens	78
ROMASYUK EUGENIY, BRATCHUN VALERY, GONCHARENKO VALENTIN, AHMED TALIB MUTTASHAR MUTTASHAR. Estimation of influencing of the activated mineral powders and polymeric modifiers on the temperature of fragility of asphalt-binders	84
BRATCHUN VALERY, PAKTER MIXAIL, STUKALOV ALEKSANDR, BESPAЛОV VITALY, NARYGNAYA OLGA. Features of rheological conduct of the bitumen made old	92
LYASHENKO TATIANA, KRYUKOVSKAYA SVETLANA. Rheological criteria when optimising fibre reinforced polymer-cement compositions for self-levelling flooring	101
ZOLOTAREVA VIKTORIYA, GRIGORENKO TATYANA, KOCHERGIN YURIY, SAMOYLOVA HELEN. The influence of fine-dispersed fillers for wear epoxy and epoxy-rubber polymers	108
AL-SHAMSI KHALED ALI SAID. Compressive strength and deformations of modified sand concrete	115
KOVAL SERGIJ, SAVCHENKO SVITLANA. Influence of additives on homogeneity of concrete strength in elements	121
YEFREROV ALEXANDER. Evaluation of possibility of replacement of quartz sand in concretes granit sifting out	127
KITSENKO TATYANA. Thermomechanical properties alumina-silicate of fire-resistant concrete on the basis of the liquid glass	133

ZAICHENKO NICKOLAY, SERDUK ALEXANDER. High volume fly ash concretes for the massive reinforced concrete structures	137
SALIHS FETYAN, KOVAL SERGEY. Increasing the safety of concrete mix with a phased introduction of additives	145
EGOROVA ELENA, PETRIK IRINA, GUBAR VICTOR. Impact modifiers on the physical-mechanical properties of cement concrete	152
ZAVALOV VACHESLAV, NEVGEN NICOLAY. Creep of concrete at permanent tensions of compression and tension	158
YEFREROV ALEXANDER. Laws of mineral genesis of refractory slag-alkaline binder of systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ at heating	163
TODIRIKA VASILII, DAVYDENKO ALEXANDR, DOLYA ANATOLII, BORODAJ DENIS. Road bridges of ukraine - a threat to the safety of traffic and pedestrians	169
PILIPENCO VOLODIMIR. Relax processes taking place in a concrete mix at vibro impact impulse deformation	174
GUZII SERGII. Mathematical modeling of the formation of the porous structure of the bloating alkali hydroaluminosilicates	182
RADIONOV TIMUR. Complex procedures of reconstruction technique model of apartment building	189
SVETLICHNAYA OLESIJA. Contemporary understanding of revalorization in the restoration of architectural monuments theory and its interpretation	194