

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

*ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ*

Серия:

**Физико-химические проблемы
и высокие технологии
строительного материаловедения**

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
- ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ, ПЕРСОНАЛИИ, ДИСКУССИИ

Выпуск № 2 (11)

2015 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Председатель редакционного совета Научного вестника
канд. техн. наук, доцент С.А. Колодяжный

Редакционная коллегия серии:

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев
Зам. главного редактора – д-р хим. наук, проф. Е.А. Тутов
Ответственный секретарь – канд. хим. наук Е.Г. Давыдова.

Члены редколлегии:

Д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук; к.т.н., проф. В.В. Власов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. Гаркави М.С. (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ю.Г. Иващенко (г. Саратов, СГТУ им. Ю.А. Гагарина); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ГПС МЧС России); д-р техн. наук, проф. В.И. Калашников (г. Пенза, ПГУАС); д-р техн. наук, проф. А.Д. Корнеев (г. Липецк, ЛГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, РГСУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш. М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. В.Ф. Строганов (г. Казань, КГАСУ); д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГТУ); д-р техн. наук, проф. Е.М. Чернышов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГТУ).

В серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников Воронежского ГАСУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества материалов, применяющихся в строительстве; по экологии, пожарной и экологической безопасности строительных технологий и др.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419

тел.: (473) 2369350, (473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691.316:666

Е.М. Чернышов

директор образовательного творческого академического центра
«Архстройнаука» Воронежского ГАСУ, академик РААСН

ХИМИЯ, ФИЗИКА, МЕХАНИКА В РАЗРАБОТКЕ ПРОБЛЕМ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ (ретроспекция исследований научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов к 85-летию Воронежского ГАСУ)

Обсуждаются основные итоги развития научных исследований в области системно-структурного строительного материаловедения и высоких технологий, осуществленных в период с 50-х годов прошлого века и по настоящее время. Развитие исследований и разработок дается в контексте фундаментального места положений химии, физики и механики.

Ключевые слова: *Воронежская научная школа строительного материаловедения и технологий, системно-структурное материаловедение, основные итоги и достижения, приоритетные проблемы развития*

Е.М. Chernyшов

director of educational creative academic center "Archstroynauka" Voronezh State University of
Architecture and Civil Engineering, academician of RAACS

CHEMISTRY, PHYSICS, MECHANICS IN DEVELOPMENT OF PROBLEMS OF BUILDING MATERIAL RESEARCHES AND TECHNOLOGIES (a retrospective review of scientific school researches of department of technology of astringent substances and concretes to the 85-year Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering)

Some results of development of scientific researches come into question in area of system-structural building material science and technologies, carried out in a period from 50th of the last century and for present tense. Development of research-and-developments is given in the context of fundamental place of positions of chemistry, physics and mechanics.

Keywords: *Voronezh scientific school of building material science and technologies, system-structural material science, basic results and achievements, priority problems of development*

В данной публикации, подготовленной по предложению редакции журнала и приуроченной к 85-летию Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, дается ретроспекция работ ученых и специалистов научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов за период с начала 50-х годов прошлого века и по настоящее время. Такая ретроспекция акцентирована на особом месте химии, механохимии, физической химии, физико-химической механики, механики, которое они занимали в осуществленных и осуществляемых разработках проблем строительного материаловедения и технологий.

Обращение к этому вопросу представляется обоснованным и важным именно сегодня, когда методология, концепции и основания, фундаментальность, междисциплинарность в образовательной деятельности, научных исследованиях, в подготовке магистерских, кандидатских и докторских диссертаций имеют высокую остроту и актуальность.

Обращение к накопленному опыту и достижениям в такой постановке представляется уместным и своевременным.

В методологии и концепциях работ научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов характерным был всегда фундаментальный механо-физико-химический подход. Можно считать, что положения коллоидной химии, кристаллохимии, химической кинетики гетерогенных процессов, теории синтеза новообразований в твердеющих вяжущих веществах, с одной стороны, положения механики проявления конструкционных и функциональных свойств строительных композитов, с другой, составляли необходимое условие рассмотрения вопросов их материаловедения и технологии.

Замечу, что в подготовке данной статьи автор оставляет за собой право обращаться к тем работам, которые в определенной мере знает, а также к тем работам, участником или руководителем которых был сам.

За прошедшие 70 лет с момента организации строительного-технологического факультета и более 60-ти лет со дня образования кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов многое в науке о материалах изменилось, но и сегодня наследие самых первых научных работ, достижения наших учителей и коллег составляют большую ценность. И на этом вопросе необходимо остановиться, имея в виду контекст данной публикации.

В начале 50-х годов выпускницей строительного-технологического факультета Риммой Владимировной Иванниковой, ставшей аспирантом МИСИ под руководством академика Александра Васильевича Волженского, была осуществлена разработка теории и практики создания гипсо-цементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ). Возможность появления ГЦПВ была предопределена исследованиями условий «преодоления» деструктивного действия процессов образования кристаллов гидросульфаталюминатов кальция в форме этtringита в твердеющем цементном камне. Иванникова Р.В. и Волженский А.В. [1], изучив роль и влияние концентрационных соотношений сульфатных и алюминатных ионов в цементно-гипсовых смесях с пуццолановыми добавками, установили возможность кристаллизации гидросульфаталюминатов кальция в других, «безопасных» с точки зрения развития кристаллизационного давления, модификаций этого минерала в системе ГЦПВ. С инженерной точки зрения была решена задача «усмирения» так называемой «цементной бациллы», для чего и потребовалось ввести в состав цементного вяжущего пуццолановый компонент обоснованного вида и в обоснованном количестве.

Характеризуя данную работу, уместно привести ее оценки, сделанные А.Д.Ферронской, продолжившей исследования в области ГЦПВ: «в 1952-1954гг. А.В.Волженским совместно с его аспиранткой Р.В. Иванниковой была доказана возможность получения стабильных вяжущих, состоящих из гипсового вяжущего, портландцемента и пуццолановых добавок, соотношение которых подбирается по методике специально разработанной для этих целей. Так, впервые в мировой практике были созданы водостойкие гипсовые вяжущие, впоследствии названные гипсоцементно - пуццолановыми. Систематические исследования этих вяжущих показали, что они обладают способностью к твердению даже в воде. Изделия из них имеют повышенную долговечность, а по показателям усадки и ползучести под нагрузкой близки к изделиям на портландцементе. Это открыло возможность применения в строительстве изделий и материалов на этих вяжущих в помещениях с относительной влажностью воздуха более 60% и в наружных конструкциях. Внедрение изделий на этих вяжущих началось в 1956 г.».

Мы можем считать, что создание ГЦПВ явилось одним из самых значимых, прорывных научно-инженерных достижений в расширении существовавшей номенклатуры вяжущих веществ. И с полным основанием можем гордиться тем, что одним из авторов

нового, получившего в последующем широкое развитие и применение, гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего являлась доцент кафедры Иванникова Р.В.

В ряду важнейших достижений в науке и практике применения цементного вяжущего в технологии бетонов стоят разработки доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Василия Васильевича Помазкова, который осуществил глубокие исследования вопросов теории процессов гидратации цемента и оптимизации условий их протекания. При этом Помазков В.В. обратился к основам химической кинетики гетерогенных процессов, поставил широкие эксперименты по выявлению соотношения (вклада) действия кинетического и диффузионного контроля при развитии гидратации цемента с учетом температурного фактора [2]. В результате масштабных исследований, предусматривавших определение эффективной энергии активации процессов гидратации, температурных коэффициентов скорости реакции, степени гидратации, продолжительности достижения приемлемых значений степени гидратации, были установлены рациональные температурные условия для организации наиболее эффективного твердения цемента. Оказалось, что эти условия существенно отличаются от традиционно принятых и повсеместно применяемых; было показано, что практические заводские режимы тепловой обработки бетонных и железобетонных изделий являются необоснованно затратными.

Результаты работ Помазкова Василия Васильевича имели широкое обсуждение среди ученых и специалистов, получили поддержку и на сегодня с полным основанием могут считаться классическими. Исследования В.В.Помазкова по управлению кинетикой гидратации цемента стали одной из основных частей его докторской диссертации [3].

Профессор Помазков В.В. явился также инициатором постановки исследований по вопросам теории и практики химизации технологии цементных бетонов на основе применения добавок, в том числе, поверхностно-активных веществ. В этом отношении можно сослаться на диссертацию его ученицы Аллы Васильевны Крыловой [4], ставшей в последующем ведущим профессором по преподаванию курса «Минеральные вяжущие вещества», а также курса «Химия цемента и вяжущих веществ», по которому совместно с заведующим кафедрой Евгением Ивановичем Шмитько и доцентом кафедры химии Валентиной Васильевной Шаталовой было подготовлено весьма содержательное и высоконаучное учебное пособие [5].

Следует отметить, что изучение эффективности добавок поверхностно-активных веществ получило на кафедре большое развитие и, в первую очередь, в технологии так называемых поризованных бетонов, пенобетонов.

Вообще необходимо и важно остановиться на вопросе постоянного взаимодействия и сотрудничества кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов с кафедрой химии. Это касалось научно-методических проблем преподавания дисциплин химического цикла, выполнения совместных научных исследований, постановки диссертационных работ. В последнем случае уместно отметить диссертационную работу Марии Ильиничны Беликовой по проблемам гидратации гипса [6], выполненную под руководством доцента кафедры химии Генриетты Викторовны Либерман и при консультации заведующего кафедрой химии Ольги Владимировны Нейман, а также при активном участии в конструктивном оппонировании заведующего кафедрой технологии вяжущих веществ и бетонов В.В.Помазкова.

Во всех случаях взаимодействие и сотрудничество кафедр было плодотворным, о чем будет еще сказано.

В 60-е и 70-е годы актуальными для кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов были вопросы создания и разработки отечественной заводской технологии газосиликатных изделий, которая, как известно, основывается на процессах гидротермального синтеза цементирующих веществ гидросиликатного типа. В ряду комплекса работ, возглавляемых Александром Андреевичем Фединым [7] и выполненных его аспирантами Анатолием Тихоновичем Дворяжкиным [8], Евгением Михайловичем Чернышовым [9], Евгением Ивановичем Шмитько [10], Борисом Михайловичем Зуевым [11], Альбиной Васильевной

Уколовой [12] и др. Своеобразными с физико-химической точки зрения явились диссертационные исследования А.В.Уколовой. По предложению В.В.Помазкова в изучении вопросов гидротермального синтеза цементирующих веществ обратились к возможностям модифицирования структуры тоберморита на основе положений кристаллохимии силикатов с крупными катионами. Уколовой А.В. были установлены условия получения так называемых аномальных тоберморитов, в кристаллическую структуру которых могли помимо катиона кальция «встраиваться» и другие катионы. Оказалось, что такое модифицирование структуры тоберморита придает силикатным автоклавным материалам улучшенные показатели по прочности и влажностной усадке. С практической точки зрения исследования А.В.Уколовой были, в частности, важны для научного обоснования решений по использованию техногенных отходов (шлаков, зол и т.п.) в составах сырьевых смесей в производстве силикатного (бесцементного) ячеистого бетона.

Можно считать, что к исследованиям, опирающимся на положения кристаллохимии силикатов с крупными катионами, примыкает диссертация Нины Дмитриевны Потамошневой [13]. Ее работа, руководителями которой были В.В.Помазков и Е.М. Чернышов, относилась к проблемам теории и практики структурообразования цементирующих веществ гидросиликатно-железистогидрогранатного типа. Это было важно для обоснования параметров технологии силикатных автоклавных материалов в случае получения последних с использованием тонкодисперсных «хвостов обогащения» железистых кварцитов Курской магнитной аномалии. Результаты исследований были учтены при решении вопросов замены специально получаемого тонкомолотого кварцевого песка на тонкодисперсные отходы в виде хвостов обогащения. «Центром» работы явились системные физико-химические эксперименты с применением комплексно-химического, дифференциально-термического, рентгенофазового, электронно-микроскопического методов исследований процессов структурообразования. Это позволило обосновать условия и режимы синтеза принципиально новых гидросиликатно-железистогидрогранатных цементирующих веществ, которые, как было подтверждено масштабными промышленными испытаниями, обеспечивали получение высококачественных силикатных автоклавных бетонов плотной и ячеистой структуры.

Затронув обсуждение работы Потамошневой Н.Д., нельзя оставить в стороне проблему методологии исследования возможностей, условий и ограничений в вопросах применения техногенных отходов в технологии строительных материалов. Можно сказать, что в данной работе впервые обозначились и были использованы «алгоритмы» тестирования, идентификации и диагностики техногенных отходов как сырьевых компонентов для синтеза систем твердения и структурообразования материалов. В последующем с участием заведующего кафедрой химии Октябрины Романовны Сергуткиной эти вопросы методологии получили развитие и законченное оформление [14].

При всей важности стереохимических и кристаллохимических исследований и их результатов особую значимость в технологии автоклавных материалов, также как и материалов на цементе, имеют исследования вопросов кинетики гидротермального синтеза цементирующих веществ. Эта значимость объясняется тем, что параметры кинетики гетерогенных процессов гидротермального синтеза в определяющей мере влияют на энергоэффективность автоклавной обработки, а точнее, на энергоемкость синтеза единицы измерения качества получаемых материалов, например, по их прочности.

Исследованиями Валерия Александровича Попова [15] под руководством Чернышова Е.М., в которых с учетом системы рецептурно-технологических факторов (удельная площадь поверхности кремнеземистого компонента, удельная активность единицы площади поверхности, известково-кремнеземистое отношение в сырьевой смеси, водо-твердое отношение, температура и временной режим автоклавной обработки) удалось установить эффективную энергию активации, температурные коэффициенты скорости реакции, условия кинетического и диффузионного контроля процесса синтеза цементирующих веществ. Это позволило предложить оптимальные рецептурно-технологические условия и параметры

автоклавной обработки, что затем реально использовалось при разработке регламентов производства газосиликатных изделий на нескольких предприятиях. Важно подчеркнуть, что возможность оптимизации технологии определялась «опорой» на основания и положения химической кинетики гетерогенных процессов.

Характеризуя работу В.А.Попова, целесообразно остановиться на вопросах механо-химической активации кремнеземистого компонента для повышения эффективности его участия в процессах синтеза гидросиликатных новообразований. В этом отношении при самом активном участии доцента кафедры химии Беликовой М.И. совместно с Сергеем Петровичем Козодаевым [16] были поставлены исследования по оценке, во-первых, физико-химической активности компонента в зависимости от степени измельчения, а, во-вторых, удельной физико-химической активности в расчете на единицу площади поверхности компонента разной степени его измельчения [17, 18]. Эти работы относятся к 80-м годам прошлого века, а сегодня их результаты проходят переоценку с позиций нанохимического подхода, конкретно, с учетом существования нанотехнологического принципа «сверху-вниз», в котором измельчение, масштабное диспергирование анализируется с точки зрения возможного проявления наноэффектов получаемыми микро- и наночастицами тонкоизмельчаемых сырьевых компонентов.

В контексте статьи уместно специально остановиться на цикле работ по химизации заводской технологии изделий из цементных и силикатных материалов плотной и ячеистой структуры. Это нашло отражение в кандидатских диссертационных исследованиях Людмилы Николаевны Адоньевой [19], Александра Ивановича Воронина [20], Евгения Ивановича Дьяченко [21], Галины Станиславовны Славчевой [22], Дмитрия Николаевича Коротких [23], Алексея Ивановича Макеева [24]. Их диссертационные разработки касались проблем поризации бетона, влияния химических добавок на структуру микропористости мембран ячеистого бетона, управления скоростью гидратации извести, формирования структуры цементирующих веществ силикатного микробетона, самомикрoармирования структуры цементного и силикатного камня и др. В этих разработках потребовалось обратиться к теории пен и пенообразования, к кинетике гидратации мономинеральных систем, к физико-химической роли поверхностно-активных веществ в процессах кристаллизации новообразований и к другим разделам физико-химической механики. Отметим, что направления и тематика диссертаций определялись реальными проблемами производства и выполнялись в тесном сотрудничестве с предприятиями.

Ретроспекция исследований научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов в контексте места химии, физики и механики в разработке проблем строительного материаловедения и технологий может быть продолжена, по меньшей мере, с двух позиций: во-первых, с позиции актуализации и развития научных исследований на современном их этапе, а во-вторых, одновременно с этим с позиции подготовки кандидатских и докторских диссертаций и пополнения кафедры кадрами высшей квалификации в интересах совершенствования образовательной и развития научной деятельности. Можно полагать, что завершенная к середине 80-х годов прошлого века разработка [25] проблем управления процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов, включавшая вопросы методологии, структурного материаловедения, инженерно-технологического сопровождения производства, в определенном смысле выполнила иницирующую роль для постановки новых диссертационных исследований, в том числе докторских работ Галины Станиславовны Славчевой [26, 27], Маргариты Александровны Гончаровой [28, 29], Дмитрия Николаевича Коротких [30, 31].

В докторской диссертации Славчевой Г.С., цель которой состояла в разработке обоснованных решений по управлению формированием структуры современных высокотехнологичных бетонов с условием обеспечения наиболее эффективной реализации их конструкционного потенциала при влажностных эксплуатационных воздействиях, научной базой исследований явились положения физико-химической механики дисперсных систем. Ведущей научной концепцией работы постулировалось, что проявление

строительно-технических свойств бетонов при эксплуатации определяется формирующимся балансом сил в их структуре при изменении влагосодержания; принималось, что величина сил обуславливается энергией связи видов воды со структурой материала, кинетикой содержания ее видов в структуре материала при его эксплуатации. Опираясь на рассмотрение представлений о природе взаимосвязи свойств бетона, в котором целенаправленно изменялась его структура, с влажностным его состоянием и исходя из фундаментальных положений коллоидной химии, физической химии поверхностей, в целом физико-химической механики, Славчева Г.С. предложила подходы к модифицированию структуры с учетом обеспечения стабильности во времени конструкционных свойств высокотехнологичных бетонов в условиях действия влажностного фактора эксплуатационной среды. Полученные количественные зависимости взаимосвязи меры изменения основных свойств, интенсивности процессов влагообмена бетонов с параметрами их структуры создают информационную базу: 1) для конструирования структур и обоснования требований к составам и параметрам технологии с учетом задаваемых свойств и характеристик; 2) для обоснования рекомендаций к определению расчетных характеристик бетонов при проектировании конструкций; 3) для обоснования требований к рациональным условиям применения бетонов в конструкциях.

В докторской диссертации Гончаровой М.А., целью которой являлась разработка технологии композитов общестроительного и специального назначения на основе малоиспользуемых отходов металлургии, центральный вопрос исследований относился к механизмам структурообразования систем твердения с учетом вещественного состава конвертерных шлаков. Такая постановка проблемы потребовала изучения физико-химических условий образования и накопления продуктов твердения за счет взаимодействия индивидуальных кислотных и щелочных оксидов, за счет гидратации двухкальциевого силиката β -модификации, четырехкальциевого алюмоферрита и других клинкероподобных минералов, входящих в состав шлаков. Было показано, что механизм самостоятельного твердения конвертерных шлаков может активироваться с помощью механо-химических и физико-химических приемов с получением систем твердения со свойствами, достаточными для конструирования структур композитов.

Научной базой докторской диссертации Коротких Д.Н. явились механика твердого тела, сопротивление материалов, механика и физика разрушения композитов, механика трещин. На основе оригинального технического обеспечения экспериментальных исследований явлений разрушения удалось решить задачу технологии современных высокопрочных и трещиностойких цементных бетонов. В работе «нашлось место» и физико-химическому подходу, что было связано с необходимостью рассмотрения условий самомикроармирования цементирующих веществ, условий применения пластификаторов и суперпластификаторов при получении таких бетонов.

Рубеж 20-го и 21-го веков явился для научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов «моментом» принятия принципиальных решений по направлениям и содержанию исследований. Начало 90-х годов прошлого века стало для материаловедов (прежде всего для «бетонщиков») периодом осознания определенного кризиса в науке и практике бетонов, и одновременно периодом выхода на новую технологическую платформу [32]. Стало ясно, что на смену механо-физической приходит механо-физико-химическая платформа, связанная с возможностями и эффективностью применения химических добавок, в корне изменивших условия получения сырьевых смесей и бетонных смесей, динамику и кинетику процессов их формования и твердения. Примечательно, что в этот период резко сократились исследования и разработки проблем механических процессов и оборудования, и одновременно резко расширились исследования и разработки проблем химизации технологии. В этих условиях творческий коллектив перманентно провел, так сказать, «мозговые атаки» и организовал коллективное обсуждение перспективных направлений научных исследований. Было констатировано, что научная школа кафедры должна опереться

на имеющийся концептуально-методологический ее потенциал, а, с другой стороны, - нацелиться на проведение прорывных разработок.

Стоит подчеркнуть, что этот процесс проходил, в том числе, и в рамках программирования фундаментальных научных исследований Российской академии архитектуры и строительных наук. Сформулированные в связи с этим наши предложения [33, 34] были включены в академические программы. Эти предложения, подготовленные в рамках деятельности образовательного творческого академического центра «Архстройнаука» университета, исходили из актуальности развития исследований по проблемам:

- теории структуры, структурообразования и модифицирования строительных композитов нового поколения, в том числе на основе нонотехнологического подхода;

- теории синтеза и теории конструирования оптимальных структур строительных композитов нового поколения; математического моделирования, разработки алгоритмов и программ, информационных технологий в задачах компьютерного материаловедения и оптимизации переменных структур строительных композитов - сверхплотных, особо высокопрочных, ультралегковых, сверхстойких к действию эксплуатационной среды и т.п.;

- закономерностей механики проявления конструкционных свойств строительных композитов нового поколения в особых и экстремальных условиях их эксплуатации; разработки моделей прогнозирования переходов структур и свойств из начального состояния в состояния со структурными повреждениями;

- методологии, методов и научно-прикладных решений строительной-технологической утилизации неорганических и органических по составу техногенных отходов при получении конструкционных и функциональных строительных материалов и изделий на их основе.

Можно считать, что выполненные в рассматриваемый период (с рубежа 20-21-го веков по настоящее время) кандидатские диссертации Коротких Д.Н., Макеева А.И., Кукиной О.Б. [35], Баутиной Е.В. [36], Новикова М.В. [37], Чемодановой С.Н. [38], Степановой М.П. [39, 40], Черных Д.И. [41, 42], докторские диссертации Славчевой Г.С., Гончаровой М.А., Коротких Д.Н., а также работа над докторскими диссертациями Артамоновой О.В. [43-45], Макеева А.И., Попова В.А. в полной мере отвечают этим проблемам.

Важно, что результаты научной деятельности школы активно используются в совершенствовании учебного процесса: они в форме научных обобщений включаются в лекционные курсы инженерных и специальных дисциплин, например, «Теория структуры строительных композитов», «Механика прочности и разрушения строительных материалов», «Комплексная диагностика состава, структуры и свойств строительных материалов», «Начала общей теории технологии», «Техногенное сырье в промышленности строительных материалов», «Инновации в строительстве» и др.

Сегодня, в дни празднования 85-летия нашего университета, научная школа строительного материаловедения и высоких строительных технологий находится в динамике развития обозначенных проблем и направлений исследований, акцентирует свое внимание на системной разработке концепций и оснований нанотехнологий, механики проявления конструкционных и функциональных свойств современных строительных композитов, на разработке проблем совершенствования образования, на расширении отношений с предприятиями отрасли строительной индустрии.

Список литературы

1. Иванникова Р.В. Влияние портландцемента на прочность и водостойкость гипсовых вяжущих веществ: Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1955. 20 с.
2. Помазков В.В. Вопросы кинетики гидратации минеральных вяжущих веществ // Исследования по цементным и силикатным бетонам: Труды проблемной лаборатории силикатных матер. и констр. Вып. 1. С.5-29.

3. Помазков В.В. Исследование технологии бетона: Дис... д-ра техн. наук.- М., 1969. 420 с.
4. Крылова А.В. Исследование оптимальных условий применения добавок к бетонам: Автореф. дис. канд. техн. наук. Воронеж, 1973.- 20 с.
5. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ// Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство».- С.-Петербург, изд-во «Проспект науки», 2006.- 205 с.
6. Беликова М.И. Коллоидные явления при образовании осадков сульфата кальция: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВГУ, 1970.20с.
7. Федин А.А. Научно-технические основы производства и применения силикатного ячеистого бетона: Дис. ...д-ра техн. наук. М.: МИСИ, 1980.- 305 с.
8. Дворядкин А.Т. Исследование физико-механических свойств ячеистых бетонов в зависимости от основных технологических факторов: Автореф. дис... канд. техн. наук. М., МИСИ, 1967.20с.
9. Чернышов Е.М. Изучение условий повышения долговечности силикатного ячеистого бетона: Автореф. дис... канд. техн. наук. М., МИСИ, 1967. 20с.
10. Шмитько Е.И. Исследование процессов твердения силикатного ячеистого бетона в крупноразмерных изделиях: Автореф. дис... канд. техн. наук. М., МИСИ, 1968. 20с.
11. Зуев Б.М. Исследование условий оптимизации технологии и свойств газосиликата: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВИСИ, 1974. 20с.
12. Уколова А.В. Исследование условий получения автоклавных бетонов с улучшенными свойствами: Автореф. дис... канд. техн. наук. Л., ЛИСИ, 1981. 20с.
13. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д. Материаловедение и технология автоклавных бетонов на основе хвостов обогащения железистых кварцитов: Монография.- Воронеж: Воронеж. госуд. арх.-строит. ун-т, 2004.- 160 с.
14. Чернышов Е.М., Сергуткина О.Р., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Организация комплексных диагностических исследований техногенных продуктов в задачах утилизации их в технологии строительных материалов//Высокие технологии в экологии: Тр. 4-й междунар. науч.-практ. Конф.-Воронеж, 2001.- С 142-149.
15. Попов В.А. Условия управления кинетическими параметрами синтеза цементирующих веществ силикатных автоклавных материалов: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж., ВГАСА, 1994. 20с.
16. Козодаев С.П. Ускорение твердения в ранние сроки наполненных цементов для монолитных бетонов на основе применения химических добавок: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж., ВГАСА, 2000. 20с.
17. Чернышов Е.М., Беликова М.И. Измельчение и физико-химическая активность сырьевых компонентов в технологии строительных материалов// известия вузов. Строительство. 1993. №3. С.37-42.
18. Чернышов Е.М., Беликова М.И., Козодаев С.П. Измельчение и физико-химическая активность наполненного цемента // Известия вузов. Строительство. 1994. №7-8. С.44-47.
19. Адоньева Л.Н. Структурные факторы стабильности свойств автоклавных материалов во времени: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВИСИ, 1988. 20с.
20. Воронин А.И. Разработка системы управления параметрами технологии силикатных автоклавных бетонов в условиях нестабильности свойств применяемой извести: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, Воронежский ГАСУ, 2003. 20с.
21. Дьяченко Е.И. Структурные факторы управления вязкостью разрушения и прочностью силикатных автоклавных материалов: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВГАСА, 1995. 20 с.
22. Славчева Г.С. Структурные факторы управления эксплуатационной деформируемостью цементного поризованного бетона для монолитных конструкций: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВГАСА, 1998. 20 с.

23. Коротких Д.Н. Многоуровневое дисперсное армирование структуры мелкозернистого бетона и повышение его трещиностойкости: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, Воронежский ГАСУ, 2001. 20 с.
24. Макеев А.И. Системная оценка неоднородности строения и условия управления сопротивлением разрушению строительных композитов (на примере силикатных автоклавных бетонов плотной и ячеистой структуры): Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, ВГАСА, 2000. 20 с.
25. Чернышов Е.М. Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов (вопросы методологии, структурное материаловедение, инженерно-технологические задачи): Дис. ...д-ра техн. наук. Л., ЛИСИ, 1989. 302с.
26. Славчева Г.С. Структура высокотехнологичных бетонов и закономерности проявления их свойств при эксплуатационных влажностных воздействиях: Дис. ...д-ра техн. наук. Воронеж.: Воронежский ГАСУ, 2009. 467 с.
27. Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Новое поколение высокопрочных бетонов. Структура и влажностные деформации: Монография // Saarbrucken, Germany: изд. Palmarium Academic Publishing, 2012.- 142 с.
28. Гончарова М.А. Структурообразование и технология композитов общестроительного и специального назначения на основе малоиспользуемых отходов металлургии: Дис. ...д-ра техн. наук. Воронеж.: Воронежский ГАСУ, 2012. 350 с.
29. Гончарова М.А. Системы твердения и строительные композиты на основе конвертерных шлаков: монография.- Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2012.- 135 с.
30. Коротких Д.Н. Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии: Дис. ...д-ра техн. наук. Воронеж.: Воронежский ГАСУ, 2014. 354 с.
31. Коротких Д.Н. Трещиностойкость современных цементных бетонов (проблемы материаловедения и технологии: монография.- Воронеж: Воронеж. госуд. арх.-строит. ун-т, 2014. 141 с.
32. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы// Строительные материалы. №3. 2014. С.6-14.
33. Чернышов Е.М. К проблеме развития исследований и разработок в области материаловедения и высоких строительных технологий: основные акценты (в порядке обсуждения) // Исследования и инновационные разработки РААСН: сб.ст. к Общ.собр. РААСН в 2т. Т.2: РААСН, Иван. гос. арх-строит. ун-т.- М. Иваново, 2010. С. 260-263.
34. Чернышов Е.М. Развитие теории системно-структурного материаловедения и высоких технологий строительных композитов нового поколения // Строительные материалы. №7. 2011. С. 54-60.
35. Чернышов Е.М., Кукина О.Б., Потамошнева Н.Д., Сергуткина О.Р. Физико-химия структурообразования портландито-карбонатных систем контактно-конденсационного твердения // Современные проблемы строительного материаловедения и технологии: Матер. Междунар. конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». Том 1. Книга 2. С. 621-629.
36. Чернышов Е.М., Власов В.В., Баутина Е.В. Прогнозирование полного и остаточного ресурсов ограждающих конструкций из ячеистого бетона: Монография.- Ростов-на-Дону: Рост. гос. строит. ун-т, 2007. 194 с.
37. Новиков М.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Исследование деформаций ползучести и последствия цементного поризованного бетона // Вестник Центрального регионального отделения РААСН: Выпуск 7. Воронеж-Липецк, ЛГТУ, 2008. С.144-152.
38. Чемоданова С.Н. Структурные факторы управления влажностными деформациями высокопрочных модифицированных бетонов: Автореф. дис... канд. техн. наук. Воронеж, Воронежский ГАСУ, 2012. 20 с.

39. Чернышов Е.М., Степанова М.П., Потамошнева Н.Д. Портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе: возможные механизмы структурообразования // Строительство и архитектура: Научный вестник Воронеж. госуд. арх.-строит.ун-та.-Вып. №3 (12), 2012. С.86-95.

40. Чернышов Е.М., Степанова М.П., Потамошнева Н.Д. Портландито-алюмосиликатные контактно-конденсационные системы твердения и композиты на их основе: оптимизация определяющих условий и факторов технологии // Строительство и архитектура: Научный вестник Воронеж. госуд. арх.-строит.ун-та.-Вып. №3 (12), 2012. С.96-105.

41. Черных Д. И., Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д. Композиты на основе утилизации техногенного (конверсионного) карбоната кальция. Модели и возможные механизмы структурообразования / Д.И. Черных, // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2014 . № 3 (35). с.38-50.

42. Черных Д. И., Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д. Оптимизация технологических режимов производства искусственного заполнителя на основе утилизации техногенного (конверсионного) карбоната кальция / Д.И. Черных, // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2014 . № 3 (35). с.51-56.

43. Артамонова Е.М., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы, 2013. №9. С.82-90.

44. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 2. К проблеме концептуальных моделей наномодифицирования структуры // Строительные материалы.- №4. 2014. С.73-83.

45. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 3. Эффективное наномодифицирование систем твердения цемента и структуры цементного камня (критерии и условия) // Строительные материалы. №10. 2015. С.54-63.

Чернышев Евгений Михайлович, доктор технических наук, профессор, академик РААСН, руководитель образовательного творческого академического центра «Архстройнаука» Воронежского ГАСУ, chem@vgasu.vrn.ru

УДК 691.175

М. А. Загородникова, В. П. Ярцев

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ СТАРЕНИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрен механизм процессов старения полимеров при влиянии внешних факторов, получены значения физико-механических характеристик кровельных ПВХ-мембран с учетом воздействия УФ-излучения.

Ключевые слова: поливинилхлорид, кровельные мембраны, долговечность, фотостарение, УФ-излучение.

M.A. Zagorodnikova, V.P. Yartsev

INFLUENCE OF AGEING FACTORS ON POLYVINYLCHLORIDE MATERIAL DURABILITY

This article describes mechanism of aging process of polymers under the influence of external factors. The values of physical and mechanical properties of PVC roofing membranes with account of the UV radiation have been obtained.

Keywords: polyvinylchloride, roofing membranes, durability, photoaging, UV-radiation.

Введение. Гидроизоляционные материалы, в том числе кровельные и герметизирующие, предназначены для изоляции строительных конструкций зданий и сооружений от воздействия агрессивной внешней среды. Они предохраняют защищаемую поверхность не только от контакта с водой, но и от перепадов температур, давления грунта и снежного покрова, воздействия микроорганизмов, способствуют паро- и газоизоляции, повышению коррозионной стойкости конструкционных материалов. Таким образом, гидроизоляционные материалы обеспечивают комплексную защиту строительных конструкций.

Все большее применение в строительстве в последние годы находят полимерные пленочные гидроизоляционные материалы (мембраны) на основе термопластов: полиамидов, поливинилацетата, поливинилхлорида, фторопластов [1]. Их используют для гидроизоляции кровель, подземных сооружений и тоннелей, искусственных водоемов, бассейнов, емкостей для хранения жидкостей. Гидроизоляционные мембраны обладают такими достоинствами, как возможность устройства без использования открытого пламени, высокая скорость монтажа, легкий вес при значительной площади покрытия, экологическая безопасность.

Однако, как известно, все полимеры подвержены старению под влиянием различных факторов среды: как внешних (температура и влажность воздуха, световая и проникающая радиация, кислород, механические нагрузки от ветра, динамической энергии водяных капель, града, песка, пыли), так и внутренних (состав и структура полимера, наличие внутренних дефектов, внутренние напряжения) [2].

Для кровельных материалов одним из наиболее значимых климатических факторов является фотостарение, так как практически все полимеры подвержены деструкции под действием УФ-излучения. Фотостарение обусловлено химическими реакциями, в которых могут участвовать краситель, полимерная основа, кислород и вода. УФ-излучение поглощается в основном поверхностными слоями полимерной мембраны, которые в результате протекающих фотохимических реакций оказываются как бы защитными для внутренних слоев, куда коротковолновая радиация уже не проникает.

Особенно сильно под действием света разрушаются тонкие пленки и покрытия. Для защиты от фотостарения используются фотостабилизаторы, представляющие собой чаще всего абсорберы УФ-излучения [3].

В настоящее время при строительстве крупных производственных зданий в качестве кровельных материалов широко применяются полимерные мембраны на основе поливинилхлорида. Одним из российских производителей ПВХ-мембран является «ПЕНОПЛЭКС» (г. Кириши, Ленинградская область). Они производят кровельные мембраны на основе поливинилхлорида торговой марки ПЛАСТФОИЛ®. Это первые гидроизоляционные полимерные мембраны, производимые в России способом экструдирования.

В данной статье будет выполнен обзор исследований авторов, работающих в области старения поливинилхлоридных материалов, а также проанализированы результаты, полученные при испытании образцов ПВХ-мембран ПЛАСТФОИЛ® на прочность и долговечность с учетом факторов старения.

Теоретическая часть. Основой прогнозирования долговечности полимерных материалов является определение закономерностей изменения их структуры во времени и при конкретных условиях эксплуатации. Однако, практически все полимерные материалы обладают низкой стабильностью свойств во времени. Под воздействием агрессивных факторов внешней среды в них протекают процессы, сопровождающиеся изменением их химической и физической структур и ухудшением прочностных, физико-механических и других свойств.

Вопросами старения полимерных композитов и прогнозирования их долговечности занимались Н.Н. Павлов, Б.Д. Гойхман, Т.П. Смехунова, О.Н. Карпухин, О.В. Старцев, Е.Н. Каблов, А.М. Сулейманов, Е.Л. Виноградов, С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев и многие др. Данной теме посвящено большое число работ, в которых приводится подробное описание механизма процессов старения полимеров при влиянии на них совокупности различных внешних факторов, характерных для реальных условий эксплуатации.

В [2] Павловым обобщены результаты отечественных и зарубежных исследований старения различных полимеров (в частности, поливинилхлорида) в естественных и искусственных условиях.

Кроме химических превращений полимера, вызванных теплом, светом и другими внешними воздействиями, старение может вызываться и физическими процессами, затрагивающими структуру, сформированную на стадии переработки полимера в изделии. Изменение структуры на микро- и макроуровнях влияет на стабильность свойств в условиях эксплуатации или при длительном хранении.

Физическое старение может происходить в широкой области температур, лежащих ниже температуры стеклования. Для ПВХ этот интервал охватывает температурную область от 223 до 343 К. Важная особенность физического старения в отличие от химического состоит в том, что физическое обратимо. Изменения свойств в результате физического старения могут быть восстановлены путем нагревания полимера до температур, превышающих температуру стеклования. Установлено, что при нагревании образцов ПВХ при 363 К в течение от 7 ч до 1000 суток жесткость полимера увеличивается на 50 % от первоначального значения.

Описаны результаты многочисленных исследований погодостойкости ПВХ как в искусственных так и в естественных условиях. Выявлено, что стойкость ПВХ в значительной степени зависит от способности материала противостоять действию света. ПВХ подвергается изменениям с условиях атмосферного воздействия в сравнительно тонких поверхностных слоях.

На стойкость полимера к действию естественных и искусственных климатических факторов существенно влияет качество поверхности: структура, концентрация и равномерность распределения вводимых компонентов. Наличие даже небольших частиц примесей тяжелых металлов может вызвать появление точечной деструкции. Доказано, что

появление пятен размером 0,1-2 мм на поверхности образцов из ПВХ вызвано следами железа, а образующиеся при этом хлориды железа служат катализатором дальнейшей деструкции.

В работах Сулейманова [4,5] описаны процессы изменения физико-механических свойств и структуры поливинилхлоридных материалов при фотостарении, проведены экспериментально-теоретические исследования для выявления связей между микро- и макроструктурными изменениями поливинилхлорида. Для исследования структурных изменений в плёночных ПВХ-материалах (с различными светостабилизаторами), происходящих в процессе старения, был использован метод ИК спектроскопии.

Таким образом, многочисленные исследования показали, что основными факторами, оказывающими наиболее существенное влияние на долговечность поливинилхлорида, являются температура, влажность и солнечная радиация. Поэтому, одной из актуальных научных проблем в области исследования поливинилхлоридных материалов является прогнозирование их долговечности с учетом влияния агрессивных факторов.

Экспериментальная часть. На основании ранее полученных результатов, представленных в [6], можно сделать вывод, что долговечность полимерных мембран на основе ПВХ можно прогнозировать с позиции термофлуктуационной теории прочности твердых тел [7, 8]. В таблице приведены значения долговечности исследуемых материалов при различных значениях напряжения и температуры.

Таблица

Значения долговечности τ (лет) при заданных значениях напряжения и температуры для ПВХ-мембран

Вид материала	$t, ^\circ\text{C}$			
	$\sigma, \text{МПа}$	0	18	50
ПВХ-мембрана ЭКСТРАРУФ® FT 1,5 мм, армированная	0	527	42,7	3,6
	0,5	374	29,6	2,1
	2	123	9,3	0,7
ПВХ-мембрана ПЛАСТФОИЛ® U 2 мм, неармированная	0	70,2	18,1	1,5
	0,5	48,6	11,9	0,9
	2	14,7	2,9	0,1
ПВХ-мембрана ПЛАСТФОИЛ® F 1,2 мм, армированная	0	298	32,9	2,3
	0,5	173	19,7	1,6
	2	89	3,5	0,5

Из таблицы следует, что при идеальных условиях без воздействия различных факторов внешней среды материал может служить довольно долго. Однако в реальных условиях эксплуатации на долговечность существенно влияют перепады температуры, влажность, УФ и другие факторы. Для получения наиболее точных значений долговечности необходимо провести также ряд опытов после воздействия на материал теплового и ультрафиолетового старения, циклического замораживания и оттаивания, воздействия агрессивных сред, после чего по измененным значениям физических констант можно будет судить о влиянии внешних атмосферных и климатических воздействий на долговечность полимерных мембран.

В данной работе проводились исследования прочностных характеристик кровельных мембран на основе поливинилхлорида с учетом воздействия УФ-излучения.

Для испытаний были взяты образцы ПВХ-мембран трех различных видов: 1 - ЭКСТРАРУФ® FT, толщиной 1,5 мм, армированная сеткой из полиэстера; 2 - ПЛАСТФОИЛ® U, толщиной 2 мм, неармированная; 3 - ПЛАСТФОИЛ® F, толщиной 1,2 мм, армированная полиэфирной сеткой. Образцы в виде полос шириной 20 мм подвергались фотостарению в течении 50, 100, 150, 200 и 250 часов.

Были проведены кратковременные испытания образцов на срез на установке рычажного типа, так как срез является наиболее опасным видом напряженного состояния, приводящим к разрушению мембран.

По полученным результатам разрушающих напряжений были построены зависимости прочности от продолжительности фотостарения, представленные на рисунке 1:

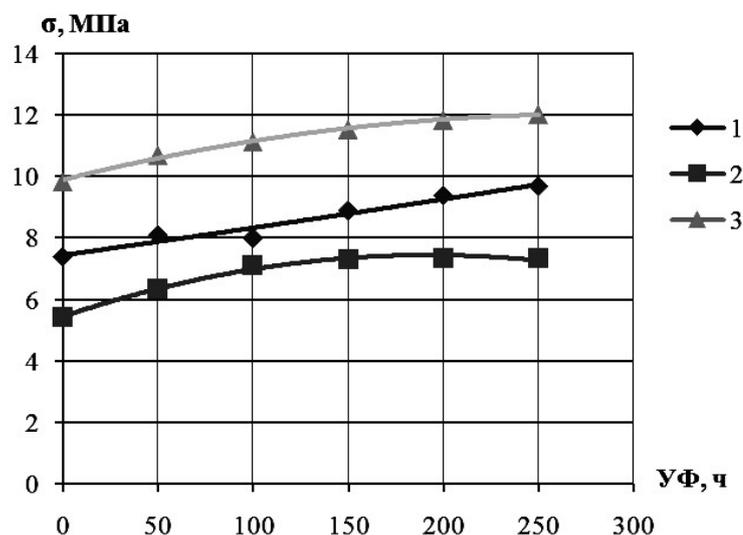


Рис. 1. Зависимости прочности от длительности фотостарения для трех видов образцов кровельных ПВХ-мембран на основе поливинилхлорида: 1 - ЭКСТРАРУФ® FT, толщиной 1,5 мм, армированная сеткой из полиэстера; 2 - ПЛАСТФОИЛ® U, толщиной 2 мм, неармированная; 3 - ПЛАСТФОИЛ® F, толщиной 1,2 мм, армированная полиэфирной сеткой

Из рисунка 1 видно, что прочность ПВХ-мембран возрастает при увеличении продолжительности фотостарения от 0 до 250 часов в среднем на 15 %. При этом графики для всех образцов представляют собой практически линейные зависимости. За данный отрезок времени фотостарения рост прочности связан с ориентационными явлениями в структуре полимера.

Однако, кинетика изменения прочности имеет немонотонный характер. При увеличении длительности фотостарения происходит снижение прочности, что связано с началом деструктивных процессов. В начальный период повышение жесткости происходит за счет уменьшения содержания пластификатора в смеси, затем начинается дегидрохлорирование, окисление, деструкция цепей, в результате которых изменяется строение и структура полимера. Далее в результате структурирования полимера прочность несколько возрастает. На более поздних стадиях старения прочность монотонно падает за счёт накопления микрповреждений [4].

Изменения в структуре полимера можно также проследить на дилатометрических кривых, построенных в результате ранее проведенных испытаний образцов на оптическом дилатометре [9].

На рисунке 2 представлены зависимости, полученные при исследовании термического расширения образцов ПВХ-мембран без внешних воздействий (а) и после 100 часов ультрафиолетового старения (б).

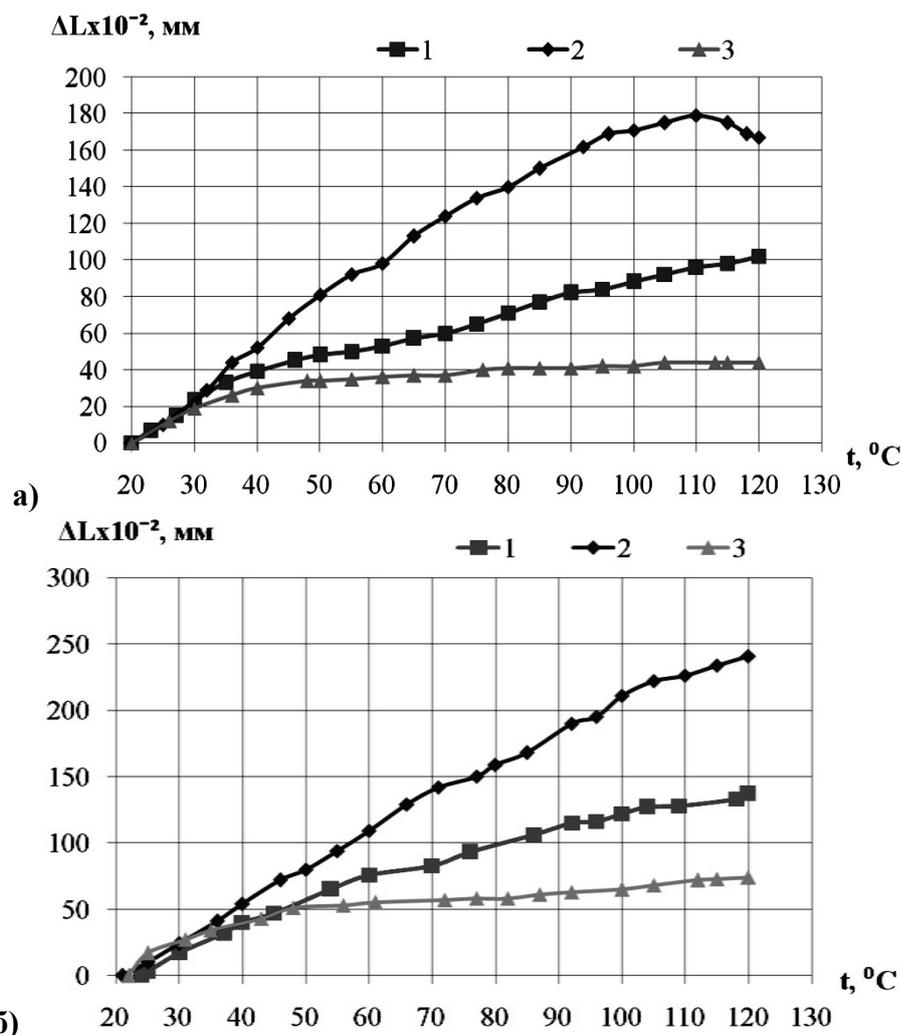


Рис. 2. Дилатометрические кривые образцов ПВХ-мембран: 1 - ЭКСТРАРУФ® FT, толщиной 1,5 мм, армированная сеткой из полиэстера; 2 - ПЛАСТФОИЛ® U, толщиной 2 мм, неармированная; 3 - ПЛАСТФОИЛ® F, толщиной 1,2 мм, армированная полиэфирной сеткой
а) - без внешних воздействий; б) - после 100 часов ультрафиолетового старения

После ультрафиолетового старения (рисунок 26) наблюдается увеличение относительного удлинения образцов в среднем на 30 % по отношению к первоначальным значениям, то есть материал при нагревании становится более пластичным. Также можно заметить, что структура всех трех видов материала выравнивается и расширение происходит более линейно.

Выводы. Таким образом, установлено значительное изменение физико-механических характеристик кровельных ПВХ-мембран в процессе старения в течение 250 часов. При использовании мембран на основе поливинилхлорида в качестве кровли следует учитывать возможность термического расширения под влиянием высоких температур, а также повышение пластичности материала. Дальнейшие исследования будут направлены на прогнозирование долговечности материала с учетом воздействия различных факторов внешней среды.

Список литературы

1. Игнатова О.А. Технология изоляционных строительных материалов и изделий. В 2 ч. Ч. 2. Тепло- и гидроизоляционные материалы и изделия: учеб. пособие. - М.: Издательский центр «Академия», 2012. 228 с.
2. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. - М.:

Химия, 1982. 224 с.

3. Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бугаченко. – М.: Наука, 1988. 368 с.

4. Сулейманов А.М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 1. Изменения физико-механических свойств // Известия КГАСУ, 2011, № 2. С. 241-245.

5. Сулейманов А.М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 2. Структурные изменения // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). С. 246-250.

6. Загородникова М.А., Ярцев В.П. Прогнозирование долговечности гидроизоляционных кровельных мембран на основе поливинилхлорида // Academia. Архитектура и строительство. 2015, №3, С. 139-141.

7. Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? М.: Химия, 1992.

8. Регель В.Р. Кинетическая природа прочности твёрдых тел. М.: Наука, 1974.

9. Загородникова М.А., Ярцев В.П. Влияние климатических воздействий на термическое расширение листовой полимерной кровли // Молодежь и научно-технический прогресс: Сборник докладов VIII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 4 т. Т. 3. Старый Оскол : ООО «Ассистент плюс», 2015. С. 34-37.

Загородникова Мария Александровна - аспирант кафедры "Конструкции зданий и сооружений" ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ). E-mail: mashazaga@yandex.ru

Ярцев Виктор Петрович - д.т.н., профессор, зав. кафедрой "Конструкции зданий и сооружений" ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ). E-mail: jarcev21@rambler.ru

УДК 666.970

В.В. Белов, Ю.Ю. Курятников

СУХИЕ СМЕСИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЭРОБЕТОНА

Рассмотрен способ получения неавтоклавногo аэробетона на основе модифицированной сухой смеси с оптимизированным гранулометрическим составом зольного заполнителя, который имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным способом изготовления газобетона. В основе процесса получения аэробетона лежит механо-химическая активация сырьевой композиции при оптимальном соотношении компонентов. Создание новых видов сухих готовых смесей обеспечивает снижение расхода клинкерной части цемента по сравнению с современным уровнем до 10-15 %, приближает производство аэробетона к объектам строительства и, как следствие, снижает транспортные расходы до 70%.

Ключевые слова: аэробетон неавтоклавногo твердения, сухие поробетонные смеси, газообразователь, зольный заполнитель, химические и минеральные добавки

V. V. Belov, Yu.Yu. Kuryatnikov

DRY MIXES FOR AERO CONCRETE PRODUCTION

The way of receiving not autoclave aero concrete on the basis of the modified dry mix with the optimized particle size distribution of cindery filler which has a number of advantages in comparison with a traditional way of production of a gas concrete is considered. Mekhano-chemical activation of raw composition at an optimum ratio of components is the cornerstone of process of receiving aero concrete. Creation of new types of dry ready mixes provides decrease in an expense of brick part of cement in comparison with modern level up to 10-15%, approaches production of aero concrete to construction objects and, as a result, cuts transportation costs to 70%.

Keywords: aero concrete of not autoclave curing, dry porobetonny mixes, gazoobrazovatel, cindery filler, chemical and mineral additives

Строительство современного жилья предполагает использование новых строительных технологий, возведение строительных конструкций с применением разнообразных эффективных строительных материалов, влияющих на долговечность сооружений и комфортность жилья. По установленной за рубежом градации комфортности проживания человека первое место занимают дома из дерева, второе – дома из ячеистых бетонов (поробетонов). Рынок неавтоклавных поробетонов в России абсолютно нестабилен в вопросах качества, так как многие производители пользуются сомнительными технологиями и оборудованием. В настоящее время назрела настоятельная необходимость производства качественного неавтоклавногo аэробетона, как для монолитного строительства, так и для изготовления штучных изделий. Это можно достичь за счёт получения аэробетона из сухих поробетонных смесей (СПБС), которые будут обладать присущими в целом сухим строительным смесям (ССС) достоинствами, к числу которых относятся: удобный способ доставки и хранения сухих смесей на объекте; повышенное качество строительных работ; сокращение потерь и транспортных расходов; полная заводская готовность; возможность транспортирования и хранения при отрицательных температурах и т.д. Сухая поробетонная смесь готовится в виде состава, который достаточно перемешать с необходимым количеством жидкого компонента и залить в форму или на изолируемый участок, чтобы быстро получить поробетон высокого качества. Составляющими СПБС, очевидно, могут являться традиционные сырьевые материалы, которые используются для получения ячеистых бетонов, а именно: вяжущее, кремнезёмистый компонент, добавка порообразователя, например, алюминиевая пудра, а также известные химические добавки.

Достигнуть более полного использования потенциала вяжущего в СПБС возможно за счет его наполнения минеральными структурообразующими добавками. При этом необходимо учитывать, что минимально необходимая удельная поверхность наполнителя должна составлять $200 \text{ м}^2/\text{кг}$. Наиболее эффективно использовать карбонатный наполнитель, так как прочность межпоровой перегородки на нем выше, чем на кварцевом. Причины увеличения прочности межпоровых перегородок аэробетона связаны с модификацией его микроструктуры. Использование заполнителей из вторичных ресурсов – зол, шлаков и др., хотя и имеющих повышенную поверхностную активность по сравнению с песком, но меньшую, чем у цемента, по мнению некоторых авторов, недостаточно эффективно из-за нестабильности их свойств. Изучению этой проблемы посвящены многочисленные работы, где отмечено, что газомассы с добавками зол и шлаков имеют широкие колебания сроков схватывания: до 25 минут и более 50 минут. У золы ТЭЦ водопоглощение может продолжаться до 4 часов от начала затворения вяжущего водой. При этом в интервале времени до 5 минут за счёт очень сильного отбора воды из межзернового пространства проявляется эффект ложного схватывания. Масса теряет подвижность при незавершенном процессе газообразования (при использовании в качестве порообразователя алюминиевой пудры), что вызывает нарушения в структурной ячейки камня. Для нормализации процесса газообразования и получения быстровспучивающегося газобетона из СПБС, содержащей в своем составе золу ТЭЦ, последнюю по предложению В.М. Селиванова, А.Д. Шильциной А.И. Гныря [1] домалывают до тонкодисперсного состояния совместно с другими компонентами смеси.

При разработке компонентного состава СПБС для аэробетона особое внимание следует уделять выбору вяжущего вещества. Из литературных источников известно, что при использовании цементов с повышенным содержанием алита и трёхкальциевого алюмината, можно получить поробетон с максимальной прочностью и минимальными усадочными деформациями. Использование шлакопортландцемента и пуццоланового портландцемента приводит к снижению прочности аэробетона, ухудшает его воздухоустойкость и увеличивает усадочные деформации.

Высокая активность вяжущего связана с его дисперсностью прямо пропорциональной зависимостью. В ряде работ исследовали возможность применения высокодисперсных цементов. В.А. Кузнецовым и Ю.М. Шершневым [2] предложена сухая смесь «Аэромикс» для получения аэробетона средней плотности $400\text{-}600 \text{ кг/м}^3$ следующего состава: портландцемент М500-Д0 – 70 %; цемент тонкомолотый (размер частиц до 5 мкм) – 20-30 % от массы вяжущего; песок кварцевый речной тонкомолотый (размер частиц до 40 мкм) – 30 % от массы вяжущего; мел нейтральный тонкомолотый; нерастворимый в воде кристаллизатор-загуститель СТ-1; ускоритель схватывания смеси.

В последнее время особенности твердения поробетонов в присутствии силиката натрия исследованы многими учёными. Однако опыт использования растворимого стекла в сухих строительных смесях и тем более в СПБС для аэробетона практически отсутствует. В связи с этим возникает необходимость исследования возможности применения молотой силикат-глыбы (сухой порошок) в качестве связующего в составе СПБС для аэробетона. Выпускаемый в России гидратированный силикат натрия производится по ТУ 6-18-161-82 под названием «метасиликат натрия». Он отвечает формуле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета с серым оттенком.

Наиболее распространенный способ использования силиката натрия в качестве связующего для аэробетона – в жидком состоянии. В данном случае СПБС может готовиться в виде состава из твёрдых компонентов, который заливается необходимым количеством растворимого стекла на стадии затворения. К таким материалам относится теплоизоляционный

материал «Эволит-термо» (ТУ 5767-012-53743439-03) [3, 4, 5], который можно получить в виде готовых изделий или заливочной самовспенивающейся массы, приготавливаемой на объекте из СПБС и растворимого стекла. «Эволит-термо» обладает средней плотностью 180-450 кг/м³, прочностью на сжатие 0,25-1,3 МПа, водопоглощением за 24 часа не более 7 %, коэффициентом теплопроводности при (25±5) 0,048-0,09 Вт/(м⁰С).

Сегодня невозможно получить качественную ССС и тем более СПБС для аэробетона без использования современных модифицирующих химических добавок: ускорителей твердения и гидратации, пластификаторов, противоморозных и др. Для ускорения темпов набора прочности поробетонных наибольшее распространение получили добавки натриевых солей. Недостаточно изучен вопрос о влиянии порошковых полимерных добавок, а также пластификатора С-3 на газообразование смеси.

Самым распространённым «сухим», что важно для изготовления СПБС, газообразователем при изготовлении аэробетона является алюминиевая пудра. Газообразующая способность алюминиевой пудры резко возрастает при использовании фракций от 40 мкм и менее. Этому условию соответствует пудра марок ПАП-1, ПАП-2. Для обеспечения эффективного порообразования важнейшей задачей является удаление пленок с поверхности газообразователя. Чтобы удалить жировую плёнку, пудру обрабатывают поверхностно-активными веществами (ПАВ), прокаливают в электрических печах. Ускорить порообразование можно за счет домола порообразователя до тонкодисперсного состояния. В процессе домола пудры также происходит её частичная депарафинизация. В то же время утверждение авторов одной из рассмотренных ранее работ - В.М. Селиванова, А.Д. Шильциной А.И. Гныря, что качественные показатели газобетона автоматически достигаются за счет лучшего использования газообразователя – алюминиевой пудры в процессе ее совместного помола с другими компонентами сырьевой смеси за счет срыва парафиновых пленок с частиц алюминиевой пудры и обнажения ее внутренней поверхности при помоле, недостаточно обосновано. Очевидно, что лучшие условия обеспарафинирования пудры и ее более полное использование достигаются при традиционной обработке растворами ПАВ.

Н.Е. Макаровой [6] был апробирован способ обработки пудры, при котором газообразователь размалывается вместе с сухим кварцевым песком с добавкой ацетоформальдегидной смолы АЦФ-3М. При этом с поверхности пудры удаляются оксидная и парафиновая плёнки. При размалывании кварца происходит разрыв связей и образование свободных радикалов на его поверхности, жизнеспособность которых в обычных условиях ограничена, поэтому кварц быстро теряет активность. При измельчении его в среде реакционноспособного органического соединения (ацетоформальдегидной смолы), полимер, химически адсорбируясь на поверхности кварца, «приклеивает» мельчайшие частички пудры к поверхности песчинок. При этом предотвращается процесс всплывания пудры, достигается высокая гомогенность смеси.

Интенсифицировать процесс газообразования можно за счет введения в поризованную смесь химических добавок. Например, добавка хлористого кальция CaCl₂ интенсифицирует реакцию газовыделения, так как ионы хлора в щелочной среде активизируют процесс растворения алюминия благодаря их адсорбции на окисленной поверхности частиц и замещению в ней ионов кислорода. Это явление способствует растворению пассивирующих плёнок на частицах алюминия в присутствии гидроксильных ионов. Вероятно и другие хлорсодержащие соли (NaCl, KCl) способны растворять плёнки на частицах алюминия.

Н.И. Федыниным [7] было установлено, что углеродные частицы несгоревшего топлива, содержащиеся в золе ТЭЦ, образуют с частицами алюминия множество

гальванических пар микроэлектродов (микроэлементов), находящихся в контакте с электролитом – жидкой фазой смеси. Вследствие возникающих в системе электродвижущих сил (ЭДС) происходит ускорение и углубление реакции между алюминиевой пудрой и гидроокисью кальция, интенсифицируются другие химические и физико-химические процессы. При этом время газовыделения сокращается в 2-2,5 раза, на 5-8 % увеличивается конечное приращение объёма смеси.

В смесях, поризованных пенообразователем, устойчивость и связность обеспечиваются при равновесии капиллярного и расклинивающего давлений пленочной воды в зонах капиллярных менисков, а также силами поверхностного натяжения. Поэтому для повышения устойчивости воздушных ячеек целесообразно использовать стабилизаторы в виде высокодисперсных минеральных компонентов, а также применять ускоритель схватывания цементной системы. Высокодисперсные частицы "бронируют" воздушные ячейки твёрдой фазы. Однако все исходные компоненты смеси в этом случае должны быть сухими, а для производства же пенобетона, в основном применяются концентрированные водные растворы пенообразователей (ПО). Перевод их в сухое состояние возможен, по мнению В.Г. Хозина и У.Х. Магдеева [8], двумя основными способами:

1. Сорбционный (путем смешения с порошкообразным или гранулированным пористым сорбентом - потенциально полезным функциональным компонентом в пенобетоне).
2. Химический (гидратационный) - путем смешения ПО с минеральными веществами, способными к реакции гидратации, например, с оксидом кальция, полуводным гипсом и др.

Для двух способов получения сухого пенообразователя определяли оптимальные соотношения концентрированного пенообразователя с сорбентом и гидратирующимися веществами. В первом случае полученную смесь сушили при температуре 100-105 °С до постоянной массы, а во втором – после завершения реакции гидратации полученный твердый продукт подвергали помолу.

Приготовление СПБС в работе В.Г. Хозина и У.Х. Магдеева [8] заключалось в совместном интенсивном перемешивании составляющих (цемента, сухого пенообразователя и, при необходимости, заполнителя). Приготовление пенобетона путем затворения СПБС водой и смешением осуществлялось в лабораторном смесителе со скоростью вращения лопастей 1500 об/мин. Твердение образцов происходило в металлических формах в естественных условиях.

Как показывают результаты работы [8], прочность пенобетона D400, приготовленного из сухой смеси первого типа (сорбционный способ перевода жидкого ПО в сухое состояние) выше контрольного во все сроки твердения. При этом добавка сухой смеси анионного ПАВ дает значительный прирост прочности по сравнению и с контрольным составом, и с бездобавочным составом. Следует отметить, что все пенобетоны, полученные из сухой пенобетонной смеси отличаются меньшей усадкой 28-суточном возрасте. Сравнение прочности пенобетона, полученного из сухих смесей второго типа (гидратационный перевод жидкого пенообразователя ПО-6 в сухое состояние) с пенобетоном первого типа и контрольным свидетельствует о следующем: пенобетоны из СПБС второго типа превосходят по прочности контрольный состав, однако существенно уступают пенобетону из СПБС первого типа. Существенную роль играет химическая природа носителя пенообразователя (сорбента и кристаллогидрата), это является предметом дальнейших исследований, однако преимуществам в прочностных свойствах пенобетона, полученного из сухой смеси, очевидны.

В данной работе применяли портландцемент производства ОАО «Осколцемент» марки ПЦ 500-Д0. Цемент по минеральному составу и удельной поверхности удовлетворял

требованиям ГОСТ 25485 и СН 277-80. В качестве зольного заполнителя использовали золу гидроудаления Тверской ТЭЦ-4. В качестве газообразователя применялась алюминиевая пудра марки ПАП-2.

В ряде составов СПБС использовали щелочные добавки, которые способствуют ускорению нарастания пластической прочности сырьевой смеси и твердения газобетонного сырца. С целью снижения водотвердого отношения (В/Т) и повышения прочности межпоровых перегородок и ячеистого композита в целом применяли добавку суперпластификатора С-3 (в сухом виде), имеющую значительный водоредуцирующий эффект.

В работе также было изучено влияние отработанного текстильного корда длиной 3-5 мм на процесс поризации и устойчивость газобетонной смеси, а также на эксплуатационные свойства газобетона. Содержание волокон варьировалось от 0 до 2 %. Установлено, что при содержании волокон свыше 1 % предел прочности при сжатии повышается, а средняя плотность практически остается постоянной.

Разработанные составы СПБС и способ их приготовления позволяют получать зольные ячеистые бетоны, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 25485 к бетонам неавтоклавного твердения, в широком диапазоне прочности и плотности. Составы и способ получения неавтоклавного аэробетона из СПБС защищены патентом РФ [9].

Решение о целесообразности и эффективности производства вспучивающихся сухих смесей для получения неавтоклавных зольных ячеистых бетонов (аэробетонов) на основе отвальной золы ТЭЦ по сравнению с традиционным неавтоклавным ячеистым бетоном на молотом песке должно основываться на сравнении затрат по использованию этих материалов в строительных изделиях и конструкциях, в данном случае, стеновых камнях конструкционно-теплоизоляционного назначения и в качестве утеплителя, т.е. в теплоизоляционном качестве. Расчеты показывают, что в результате разработки технологии производства СПБС для получения неавтоклавных зольных ячеистых бетонов на основе отвальной золы ТЭЦ снижение себестоимости продукции за счет эффективности использования сырья составляет в среднем 20 %. При этом достигается сокращение расхода цемента до 30 %, а за счет уменьшения материалоемкости строительных конструкций и энергозатрат на их производство общее снижение затрат на изготовление зольных ячеистых бетонов из СПБС по сравнению с аналогичными материалами составит не менее 30-35 %. За счет использования в качестве основного сырья отвальной золы ТЭЦ достигается дополнительный энергосберегающий и экологический эффект.

Минеральные вспучивающиеся сухие смеси-легковесы могут быть использованы для заделки рабочих швов, узлов, пустот и раковин в стеновых и теплоизоляционных изделиях и конструкциях без образования «мостиков холода», обеспечивая монолитность конструкции. Результаты работы позволяют совместить наилучшие стороны газобетонной технологий и технологии сухих строительных смесей и с учетом использования комплекса химических добавок усовершенствовать технологию производства неавтоклавного аэробетона с целью получения так необходимых строительству высокоэффективных строительных материалов. Полученные материалы отличаются достаточными физико-механическими показателями, экологической безопасностью, малой энергоемкостью и стоимостью.

Список литературы

1. Селиванов В.М., Шильцина А.Д., Гныря А.И. Сухие газобетонные смеси на основе вторичного сырья и отходов промышленности // Строительные материалы. № 9. 2000. С. 10-11.
2. Кузнецов В.А., Шершневу Ю.М. К вопросу о производстве сухих смесей для аэробетона // Технологии бетонов. № 4. 2005. С. 39-42.

3. Коровяков В.Ф. Эффективный теплоизоляционный материал «Эволит-термо» // Строительные материалы. № 3. 2003. С. 14-15.
4. Коровяков В.Ф. Применение изделий из пеносиликата «Эволит-термо» - решение проблемы теплоизоляции в жилищном и промышленном строительстве // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 2. 2005. С. 18-19.
5. Коровяков В.Ф. Минеральные жаростойкие негорючие теплоизоляционные материалы «Эволит-термо» // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 11. 2004. С. 28-29.
6. Макарова Н.Е., Соломатов В.И., Щетинина Т.А. Влияние способа обработки газообразователя на кинетику вспучивания и газовыделения наполненного цементного теста // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. № 8. 2000. С. 34-35.
7. Федьнин Н.И. Роль частиц несгоревшего топлива в формировании свойств ячеистого золобетона (ускоренные методы анализа) // Строительные материалы. № 9. 1998. С. 38-41.
8. Хозин В.Г., Магдеев У.Х. Сухая смесь для получения пенобетона // Сухие строительные смеси. № 2. 2008. С. 32-33.
9. Белов В.В., Курятников Ю.Ю. Сухая смесь для приготовления неавтоклавного газобетона и способ его получения. Патент РФ № 2304127. Приоритет изобретения 07.03.2006 г.

Белов Владимир Владимирович: ТвГТУ, проректор по инновационному развитию, заведующий кафедрой ПСК, E-mail: vladim-bel@yandex.ru.

Курятников Юрий Юрьевич: ТвГТУ, доцент кафедры ПСК, E-mail: psktstu@yandex.ru. Тел. 78-81-55

УДК 666.982.24

А.М. Усачев, А.М. Хорохордин, А.В. Любарь, О.Б. Рудаков

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ И ЕЕ СВАРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Проведены испытания стыковых соединений арматурных стержней из стали. Дана сравнительная характеристика стыковых сварных и механических соединений.

Ключевые слова: арматурные стержни, стыковые сварные соединения, резьбовые муфты, обжимные муфты

А.М. Усачев, А.М. Khorokhordin, A.V. Liubar, O.B. Rudakov

STRENGTH CHARACTERISTICS OF STEEL AND ITS WELDED AND MECHANICAL CONNECTIONS

The tests of butt joints of reinforcing bars of steel. Comparative characterization of butt welds and mechanical connections.

Keywords: reinforcing bars, butt weld, threaded coupling, crimp couplings

Сегодня ведущее место среди конструкционных материалов принадлежит металлам. Это обусловлено, прежде всего, наличием у металлов ценных свойств, таких как высокая прочность, тепло- и электропроводность, пластичность, способность работать при относительно низких и высоких температурах и др. Наряду с положительными свойствами металлы обладают и существенными недостатками: имеют большую среднюю плотность, под действием различных газов и влаги корродируют, а при высоких температурах значительно деформируются [1-3].

Наряду с другими сплавами наиболее широкое применение в строительной практике получила сталь. В строительстве сталь используют для изготовления конструкций, форм при изготовлении изделий, армирования железобетонных изделий и т.д.

Для армирования как обычных, так и предварительно напряженных железобетонных конструкций применяют главным образом стальную арматуру из углеродистых и низколегированных сталей (рис. 1).

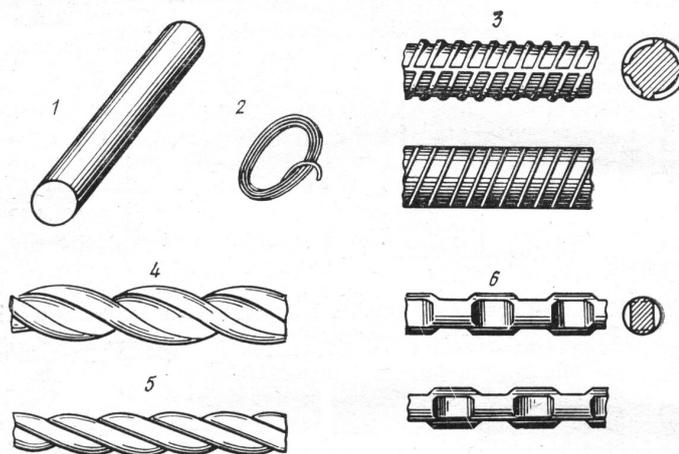


Рис. 1. Виды арматурных сталей: 1 – гладкая стержневая; 2 – гладкая проволочная; 3 – горячекатаная периодического профиля; 4, 5 – пряди из проволок; 6 – холодносплюснутая

При проектировании железобетонных изделий и конструкций арматуру выбирают в зависимости от ее назначения, марки и вида бетона, свариваемости сталей, условий эксплуатации, характера нагружения и т.д.

Арматурные стали должны обладать достаточной пластичностью, что важно при условиях работы конструкции под нагрузкой, а также при заготовке арматуры.

С целью снижения количества отходов и, соответственно, экономии арматуры применяют различные соединения стержней. Согласно требованиям ГОСТ 10922-2012 [4] применяют сварные и механические соединения арматурных стержней, используемых при изготовлении и монтаже сборных и возведении монолитных железобетонных конструкций.

Сварные соединения, выполняются контактной, дуговой, ванной или ванно-шовной сваркой в соответствии с требованиями ГОСТ [4] по нормативным документам на железобетонные конструкции или арматурные изделия и по технологической документации, утвержденной в установленном порядке.

Взамен сварных стыковых соединений стержневой арматуры применяют механические соединения, когда стыковка стержней осуществляется с помощью резьбовых или опрессованных (обжимных) муфт.

Резьбовые соединения с помощью муфт целесообразно применять для стыковых соединений стержней диаметром от 12 до 40 мм классов А400, А400С, А500С и А600С. Обточку конца стержня и нарезку на нем резьбы проводят на станке или переносном оборудовании в один прием.

Опрессованные соединения с помощью муфт целесообразно применять для стыковки стержней диаметром от 16 до 40 мм классов А400, А400С, А500С и А600С. Муфты изготавливают из стали Ст10 с толщиной стенок 5...14 мм и длиной (4...8)d стержня. При этом сечение муфты должно быть равнопрочно стыкуемым стержням. Обжатие муфт проводят на месте монтажа арматурного каркаса переносными прессами в 4...12 приемов в зависимости от диаметра арматуры.

Соединение стержней с помощью опрессованных (обжимных) муфт позволяет получать равнопрочные соединения, повышающие надежность эксплуатации железобетонных конструкций. При этом повышается культура производства, исключается загазованность рабочих мест и облучение рабочих электросварочной дугой.

Целью работы явилось исследование и сравнительная оценка качества сварных и механических стыковых соединений стальной арматуры класса А500С диаметром 28 и 32 мм.

Исследуемые сварные соединения выполнены в соответствии с требованиями ГОСТ 14098-2014 «Соединения сварные арматуры и закладных изделий железобетонных конструкций. Типы, конструкции и размеры». Механические соединения стержней производили с помощью муфт, основные размеры которых представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Характеристика резьбовых и опрессованных муфт

Диаметр арматуры, мм	Тип соединительной муфты	Геометрические размеры соединительных муфт, мм		
		Длина	Толщина стенки	Наружный диаметр
32	Резьбовая	80	10	50
32	Опрессованная (обжимная)	250...260	10	55...60

На рис. 2 приведен внешний вид сварных и механических соединений стальной арматуры для изготовления железобетонных конструкций.



Рис. 2. Внешний вид сварных и механических соединений арматуры: 1 – сварные стыковые соединения, выполненные в инвентарных формах; 2 – сварные стыковые соединения, выполненные на стальной скобе-накладке; 3 – механические стыковые соединения с резьбовыми муфтами; 4 – механические стыковые соединения с опрессованными (обжимными) муфтами.

Лабораторные испытания стыковых соединений арматурных стержней проводили на универсальной гидравлической машине INSTRON Sates 1500HDX (Великобритания) в соответствии с требованиями ГОСТ 12004-81 «Сталь арматурная. Методы испытания на растяжение» [5]. Данная установка позволяет проводить испытания конструкционных материалов на растяжение, сжатие и изгиб с усилиями до 1500 кН (150 000 кгс). Скорость приложения нагрузки варьируется от 0,00005 до 114 мм/мин.

Максимальное удобство при работе обеспечивает конструкция гидравлических захватов с открытым фронтом. Захваты снабжены панелью управления, обеспечивающей удобство и безопасность работы оператора. Зажимные губки позволяют фиксировать образцы арматуры диаметром от 6 до 70 мм. Данная эргономичная панель имеет 2-х позиционный переключатель для верхнего и нижнего захватов, а также магнитный держатель для удобного размещения в рабочей зоне. Достоверность результатов по нагрузке обеспечивается измерением строго по оси с помощью тензометрического датчика силы.

Конструкция испытательной машины (пресса) обеспечивает необходимую жесткость и надежность системы на протяжении долгого срока эксплуатации. При создании пресса использовались материалы и компоненты высочайшего класса, осуществлялась качественная сборка, что является гарантией эффективной и, главное, безопасной работы оператора.

Пресс снабжен современным русифицированным программным обеспечением Bluehill. Наличие многофункциональной панели управления позволяет отображать график нагружения образца в режиме реального времени (рис.3).

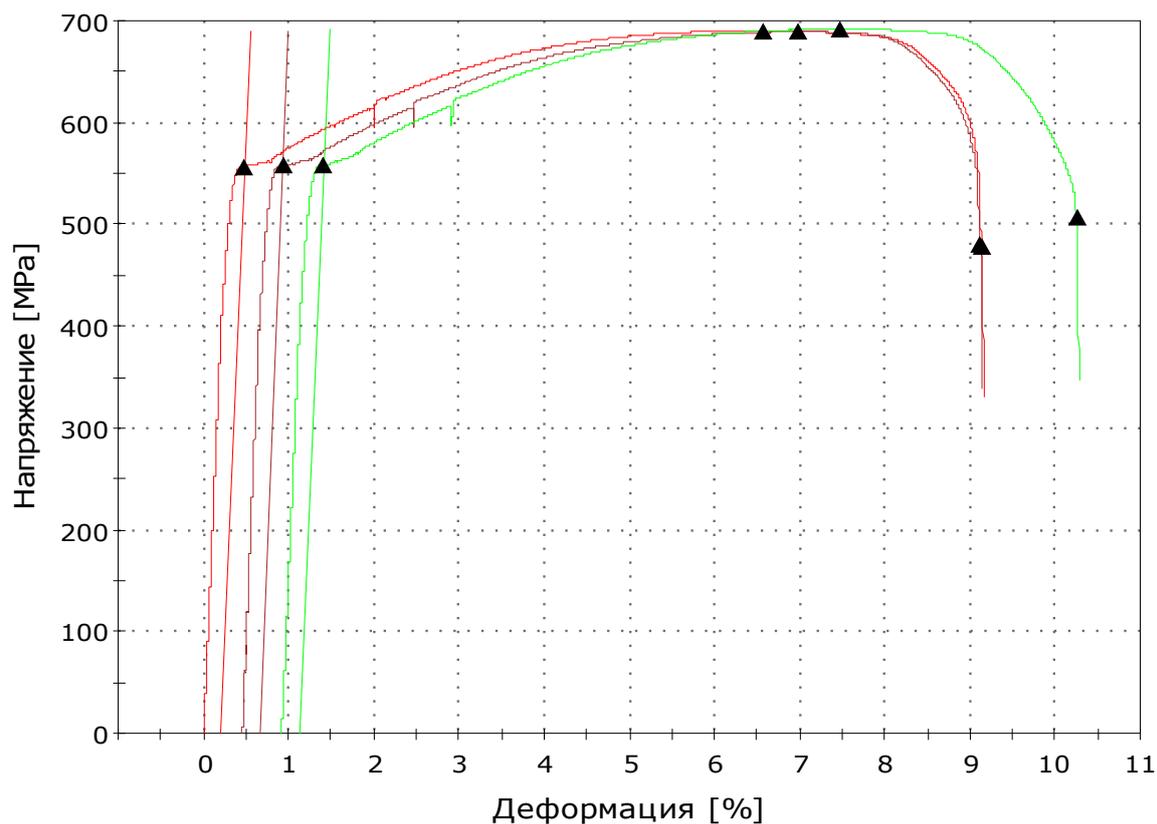


Рис. 3. График зависимости напряжения от деформации при испытании эталонных образцов арматуры A500С



Рис. 4. Характер разрушения сварных соединений арматуры: 1 – сварные стыковые соединения, выполненные в инвентарных формах; 2 – сварные стыковые соединения, выполненные на стальной скобе-накладке.

Таблица 2.

Характеристики сварных соединений арматуры

№ партии	Тип соединения	№ образца	Диаметр, мм	Длина образца, мм	Площадь поперечного сечения, мм ²	Разрушающая нагрузка, кН	Временное сопротивление, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
1	Арматура А500С (эталон)	1	28	700	616,0	425,14	690,2	557,3	13,9
		2		696		424,43	689,0	557,8	13,2
		3		692		426,24	691,6	558,0	13,2
2	Сварные стыковые соединения, выполненные в инвентарных формах	1	28	714	616,0	351,33	570,3	515,5	2,0
		2		723		356,60	578,9	520,0	1,4
		3		706		354,57	575,6	518,6	3,0
3	Сварные стыковые соединения, выполненные на стальной скобе-накладке	1	28	717	616,0	357,05	579,6	526,14	3,1
		2		715		357,97	581,1	519,83	4,2
		3		700		356,54	578,8	509,81	2,3

Таблица 3.

Химический состав стали

Химический элемент	Содержание, %	
	чистая арматурная сталь (эталон)	сталь в зоне сварки
Fe	98,27	97,84
Al	0,012	0,00
As	0,00	0,00
C	0,28	0,23
Cr	0,073	0,071
Cu	0,239	0,167
Mn	0,783	1,120
Mo	0,002	0,002
Ni	0,010	0,099
P	0,007	0,011
S	0,021	0,019
Si	0,199	0,342
Ti	0,004	0,004
V	0,004	0,004
W	0,009	0,010

Испытания выполняли путем осевого растяжения образцов до разрыва. В результате испытаний оценивали следующие характеристики:

- относительное удлинение;
- предел текучести;
- предел прочности (временное сопротивление).

Полученные при испытаниях результаты для сварных стыковых соединений представлены в табл. 2, из которой видно, что сварные соединения арматуры снижают прочность примерно на 100 МПа по сравнению с эталоном. Так же уменьшается величина

предела текучести и относительного удлинения. При этом разрыв арматуры независимо от типа соединения происходит непосредственно в месте сварки (рис. 3).

На наш взгляд это связано с изменением характеристик металла при воздействии высоких температур в процессе сваривания. Для подтверждения данной гипотезы были проведены исследования химического состава чистой арматурной стали (эталон) и стали в зоне сварки. Химический анализ образцов стали определяли на эмиссионном спектрометре «СПАС-02» (результаты см. в табл. 3). Результаты испытаний механических стыковых соединений представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Характеристики механических соединений арматуры

№ партии	Тип соединения	№ образца	Диаметр, мм	Длина образца, мм	Площадь поперечного сечения, мм ²	Разрушающая нагрузка, кН	Временное сопротивление, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
1	Арматура А500С (эталон)	1	32	700	804,0	569,39	708,2	557,3	13,9
		2		696		562,64	699,8	557,8	13,2
		3		692		564,01	701,5	558,0	13,2
2	Механические стыковые соединения с резьбовыми муфтами	1	32	678	804,0	531,00	660,4	528,6	8,1
		2		683		472,70	587,9	500,0	11,6
		3		682		511,50	636,2	450,0	7,9
3	Механические стыковые соединения с опрессованными (обжимными) муфтами	1	32	745	804,0	571,11	710,3	561,6	8,2
		2		770		563,51	700,9	550,2	10,8
		3		710		567,30	705,6	560,0	7,6

Полученные данные показывают, что механические стыковые соединения арматуры практически не уступают эталону. При этом резьбовые соединения постепенно вытягиваются из муфты с частичным разрушением резьбы, а опрессованные разрываются по самой арматуре (рис. 5).



Рис. 5. Характер разрушения механических соединений арматуры: 1 – механические стыковые соединения с резьбовыми муфтами; 2 – механические стыковые соединения с опрессованными (обжимными) муфтами

Проведенные исследования свойств сварных и механических соединений арматурных стержней могут быть учтены при расчетах армированных железобетонных конструкций.

Исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского государственного архитектурно-строительного университета при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ГЗ.

Список литературы

1. Усачев А.М. Строительные материалы и изделия. Технология строительных конструкций и изделий: учеб. пособие / А.М. Усачев, С.М. Усачев; – Воронеж, 2011. – 252 с.
2. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: учеб. пособие для вузов / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с.
3. Микульский В.Г., Горчаков Г.И., Козлов В.В. и др. Строительные материалы (материаловедение и технология). - М.: ИАСВ, 2002. – 536 с.
4. ГОСТ 10922-2012 «Арматурные и закладные изделия, их сварные, вязаные и механические соединения для железобетонных конструкций. Общие технические условия». М.: Стандартинформ, 2013. – 41 с.
5. ГОСТ 12004-81 «Сталь арматурная. Методы испытания на растяжение». М.: Изд-во стандартов

Хорохордин Алексей Митрофанович – аспирант кафедры химии Воронежского ГАСУ.

Усачев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ

Любарь Александр Викторович - к.т.н., вед. инженер Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского ГАСУ

Рудаков Олег Борисович – д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ. E-mail: robi57@mail.ru

УДК 666.3/7

А.В. Хорина, Е.В. Баранов, Т.И. Шелковникова

ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ И ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

Представлены свойства керамического кирпича, полученного на основе глинистого сырья Воронежской области с комплексной органо-минеральной добавкой.

Ключевые слова: керамический кирпич, органо-минеральная добавка, высококачественный кирпич, свойства, плотность, предел прочности при сжатии

A.V. Horina, E.V. Baranov, T.I. Shelkovnikova

HIGH-QUALITY CERAMIC BRICK OF USE COMPLEX ORGANO-MINERAL ADMIXTURE AND ARGILLACEOUS RAW MATERIALS OF VORONEZH REGION

Presents the data properties of ceramic brick to use based on argillaceous raw materials of Voronezh Region and complex organo-mineral admixture.

Keywords: ceramic brick, organo-mineral admixture, high-quality brick, properties, density, compressive strength

Введение. Керамическая промышленность развивается, создавая и заполняя новые ниши в меняющихся условиях. По данным Европейской ассоциации производителей кирпича и черепицы (Tiles and Bricks Europe - ТВЕ), в которую входит и российская Ассоциация производителей керамических стеновых материалов (АПКСМ), в производстве строительной керамики есть ряд стабильных или развившихся в последние 20 лет направлений:

- производство камней мощения и лицевого кирпича, включая клинкерный;
- производство высокопустотной крупноформатной поризованной керамики;
- производство заполненных теплоизоляционными материалами камней из поризованной керамики с крупными пустотами, обладающих расчетной несущей способностью;
- производство фасадных изделий в виде ламелей и плит;
- производство перегородочных изделий форматом до 8НФ [1].

Достижение высоких физико-технических и декоративных свойств керамического кирпича является возможным благодаря использованию качественного глинистого сырья, системным подходом к разработке составов шихт, изучением и управлением процессами формирования оптимальной структуры сырца и керамического черепка, строгим соблюдением технологии производства. Но истощение источников качественных глин привело к широкому распространению в технологии керамики добавок различного назначения. Введение добавок позволяет регулировать формовочные, сушильные, обжиговые свойства керамических масс и обеспечить выпуск высококачественных изделий, отвечающих нормативным требованиям. Нами предлагается использование глинистого сырья Воронежской области и комплексной органо-минеральной добавки (отработанной отбеленной земли) для получения высококачественного кирпича.

Теоретическая часть. В керамическом производстве существует ряд методов управления свойствами глин. Одним из методов регулирования свойств шихты является применение поликомпонентных шихт.

Исторически это использовалось в технологии керамической плитки, а на сегодня поликомпонентные шихты – не новость для кирпичников. Запасы качественного глинистого сырья, подходящего для производства лицевого керамического кирпича, значительно уменьшились. Поэтому расширение сырьевой базы отрасли: использование местного и нетрадиционного сырья приобретает особую актуальность.

Отличительным признаком развитых стран является рациональное потребление ресурсов, а одним из важнейших направлений ресурсосберегающей деятельности государства считается эффективное использование отходов производства. Анализ литературных источников показал, что в качестве добавок можно широко использовать промышленные отходы и побочные продукты. Постоянный рост промышленных отходов в нашей стране связан с тем, что, как и ранее, развитие отечественной экономики сопровождается бесконтрольным отношением к собственным природным ресурсам. Более 90 % (2,7-3,2 млрд т) образующихся в нашей стране промышленных отходов составляют неорганические продукты добычи и обогащения полезных ископаемых. Установлено, что использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах, до 30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья. К принципиальным ограничениям широкого использования отходов эксперты относят их неоднородный химический и фазовый состав, наличие примесей (железа, марганца, хрома, титана, золота, серебра и др.) и отсутствие экономической стратегии переработки, опирающейся на современные безотходные технологии обогащения [2].

Введение добавок-пластификаторов в глинистую шихту способствует самодиспергированию глинистых минералов, повышению гомогенизации шихты, уменьшению усадки образцов, улучшению формовочных свойств (снижению трения между частицами, снижению нормальной формовочной влажности при пластическом формовании, снижению удельного давления прессования при полусухом прессовании). При этом пластифицирующие свойства обеспечивают связность керамической массы, что благоприятно влияет на структуру сырца, снижение брака при сушке и обжиге.

Цель работы: оценить влияние комплексной органо-минеральной добавки (отбеленной земли) на свойства высококачественного кирпича и оптимизировать состав глинистой части шихты путем введения легкоплавкой глины.

Экспериментальная часть. В качестве сырьевых материалов использовались глины месторождений «Латное» и «Стрелица», комплексная органо-минеральная добавка отработанная отбеленная земля.

Глина месторождения «Латное». Интервал спекания – около 650°C. Технологические свойства глины: формовочная влажность 28,5 %, число пластичности 15,3 %, усадка общая 14,8 – 17 %.

Глина месторождения «Стрелица». Число пластичности глины составляет – 24,7 %.

Химический состав глин и отработанной отбеленной земли представлен в табл. 1, гранулометрический – в табл. 2.

Таблица 1
Химический состав глин месторождений «Латное» и «Стрелица», отработанной отбеленной земли

Вид сырьев. компонента	Содержание оксидов, %											ппп
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	MnO	S	
Глина «Латная»	61,06	25,04	1,00	1,71	0,39	0,29	0,36	0,37	-	-	-	9,70
Глина «Стрелица»	79,9	9,3	4,75	-	1,15	0,11	-	-	-	-	-	4,7
Отраб. отбеленная земля	68,3-70,3	13,8-13,6	5,2-5,1	0,5-0,6	2,2-2,1	5,9-5,8	0,1-0,2	1,2-1,3	0,3-0,4	0,0-0,1	0,0-0,3	-

Таблица 2

Гранулометрический состав глин месторождений «Латное» и «Стрелица»

Вид сырьевого компонента	Содержание, %, частиц размером, мм					
	1 – 0,25	0,25 - 0,05	0,05 – 0,01	0,01 – 0,005	0,005 – 0,001	Менее 0,001
Глина «Латная»	-	0,7	2,3	15,1	14,8	67,1
Глина «Стрелица»	40,0		31,75		28,25	

Отработанная отбеленная земля. Отбеленные глины – это высокодисперсные минеральные вещества природного происхождения, содержащие в своем составе преимущественно алюмосиликаты, применяются для очистки масел в масложировой промышленности.

Таблица 3

Физико-химические характеристики отбеленных глин

Отработанная отбеленная земля имеет насыпную плотность 1,34 г/см³, удельную площадь поверхности 24570 см²/г (по теплоте смачивания). Отбеленные земли обладают высокими показателями по ионно-обменной способности.

Отработанная отбеленная земля содержит:

- 3-алкилглицерид – 45 – 55 %,
- растительные воски – 2 – 3 %,
- моно- и диглицериды – 5 – 8 %,
- бентонит – 45 – 50 %.

Характеристика	Массовая доля, %	
Гигроскопическая вода	15 - 17	
pH водной вытяжки	3,5 – 6,5	
Гранулометрический состав, мкм	>150	5
	>100	17
	>63	29
	>45	49

Рентгенофазовый анализ глинистого сырья проводился на рентгеновской установке ДРОН 4-07 (рис. 1,2). Расшифровка рентгенограмм приведена в табл. 4.

Таблица 4

Содержание минералов в глинах «Латная» и «Стрелица» по данным рентгенограмм

Наименование минерала	Содержание минерала в глине, %	
	«Латная»	«Стрелица»
Каолинит (7,2; 4,48; 4,19; 1,54; 1,38)	62-66	-
Кварц (4,28; 3,35; 1,82; 1,38)	18-20	до 85
Гиббсит (Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O) (4,87; 2,29; 1,99; 1,43)	10-13	-
Мотмориллонит, нонтролит и примеси (4,48; 2,57; 2,38; 1,64)	6-8	4-7
Иллит (K (AlFe) ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O) (4,51; 3,9; 3,55; 2,94; 1,72)	-	3-4
Хлорит (Fe ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈)	-	2-3
Галлуазит (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·4H ₂ O) (5,66; 2,37; 2,29; 1,67)	-	1-2
Примеси	-	1-2

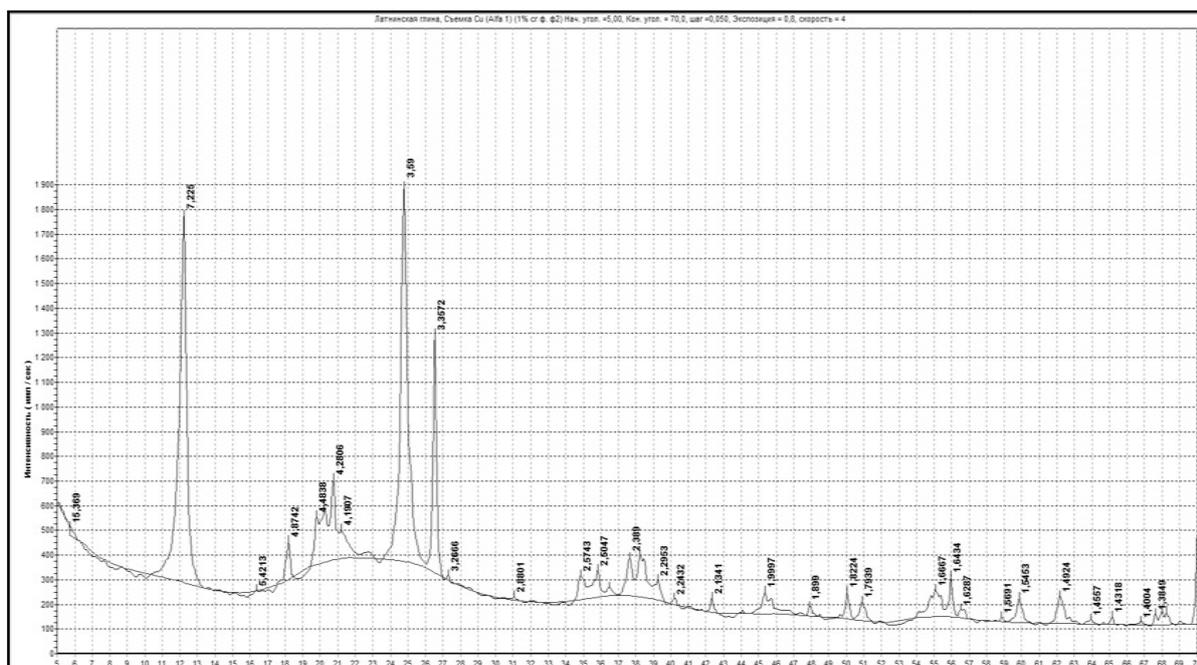


Рис. 1. Рентгенограмма глины месторождения «Латное»

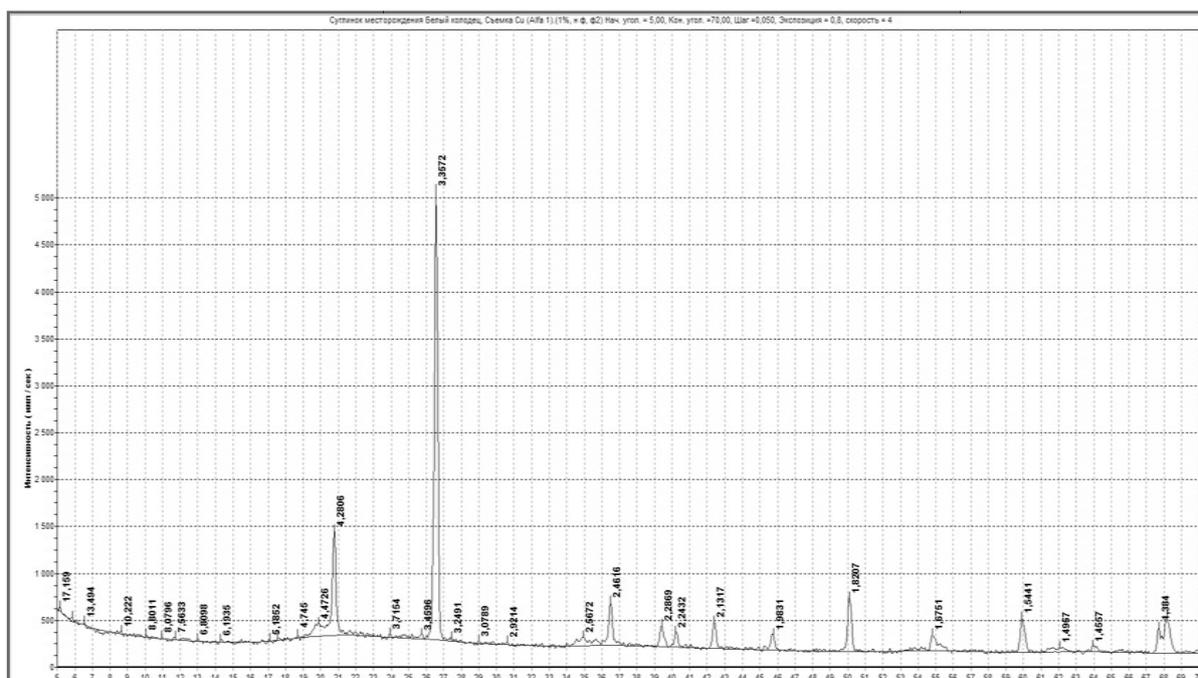


Рис. 2. Рентгенограмма глины месторождения «Стрелица»

На основании рентгенофазового анализа установлено, что по минеральному составу глина месторождения «Латное» относится к каолинитовой с включениями кварца и смешанослойных минералов. Высокое содержание кварца (до 85 %) в глине месторождения «Стрелица» дает возможность предполагать, что ее применение в шихте позволит улучшить формовочные свойства, снизить общую усадку, уменьшить чувствительность к сушке и обжигу.

Оптимизация составов шихт проводилась по средней плотности, водопоглощению и пределу прочности при сжатии обожженных образцов. Для сокращения количества экспериментов был запланирован и реализован трехфакторный эксперимент методом Д-оптимального планирования.

Варьируемыми параметрами являлись:

- 1) расход глины «Стрелица»;
- 2) время выдержки при t_{max} ;
- 3) температура обжига.

На основании поисковых экспериментов установлено, что необходимое количество отбеленной земли в шихте должно составлять 20 %. План эксперимента приведен в табл. 5. Образцы изготавливались методом пластического формования. Обожженные образцы охлаждали, осматривали, оценивали внешний вид, линейную усадку, среднюю плотность, водопоглощение и предел прочности при сжатии.

Таблица 5

Условия планирования эксперимента

Наименование фактора	Математический символ	Значения на уровнях			Интервал
		-1	0	+1	
Расход «Стрелицы», %	t_1	10	20	30	10
Время выдержки при t_{max} , час	t_2	2	4	6	2
Температура обжига, °C	t_3	1150	1200	1250	50

В ходе проведенных исследований получены уравнения регрессии для:

- **воздушной усадки:**

$$y = 7,67 + 0,08t_1 + 0,22t_1^2 \quad (1)$$

- **огневой усадки:**

$$y = 6,93 - 0,63t_1 - 0,01t_2 + 0,56t_3 + 0,1t_1^2 - 0,05t_2^2 - 0,11t_3^2 + 0,06t_1t_2 - 0,32t_1t_3 - 0,12t_2t_3 \quad (2)$$

- **средней плотности сырца:**

$$y = 1,83 + 0,02t_1 - 0,02t_1^2 \quad (3)$$

- **средней плотности черепка:**

$$y = 2,03 - 0,01t_1 - 0,02t_2 + 0,04t_3 + 0,01t_1^2 - 0,02t_2^2 - 0,01t_3^2 - 0,01t_1t_2 - 0,02t_1t_3 \quad (4)$$

- **общей усадки:**

$$y = 14,60 - 0,55t_1 + 0,27t_2 + 0,70t_3 + 0,32t_1^2 - 0,16t_2^2 + 0,01t_3^2 - 0,34t_1t_2 - 0,20t_1t_3 - 0,07t_2t_3 \quad (5)$$

- **предела прочности при сжатии:**

$$y = 345,08 - 8,61t_1 - 18,35t_2 + 2,14t_3 + 6,48t_1^2 - 20,60t_2^2 - 14,90t_3^2 - 1,02t_1t_2 - 20,08t_1t_3 + 13,44t_2t_3 \quad (6)$$

- **водопоглощения:**

$$y = 8,32 - 0,21t_1 - 0,08t_2 - 1,77t_3 + 0,64t_2^2 - 0,38t_3^2 + 0,15t_1t_2 + 0,19t_1t_3 - 0,11t_2t_3 \quad (7)$$

Графическая интерпретация полученных математических моделей влияния варьируемых факторов на свойства керамических образцов представлена на рис. 3-5. Анализ полученных зависимостей позволил установить, что средняя плотность высушенного сырца в зависимости от варьируемых параметров изменяется в следующих пределах: от 1,84 г/см³ при содержании «Стрелицы» 20 % до 1,78 г/см³ при содержании «Стрелицы» 10 %. Наибольшая средняя плотность обожженных образцов 2,04 г/см³ (рис. 3) получена при содержании «Стрелицы» 10 %, времени выдержки при $t_{\max} = 4$ часа и температуре обжига 1200°C. При содержании «Стрелицы» 30 % и времени выдержки 6 часов, температуре обжига 1150°C наблюдается наименьшая плотность черепка – 1,97 г/см³. С понижением в составе шихты «Стрелицы» от 30 % до 10 % снижается огневая усадка – на 1 %.

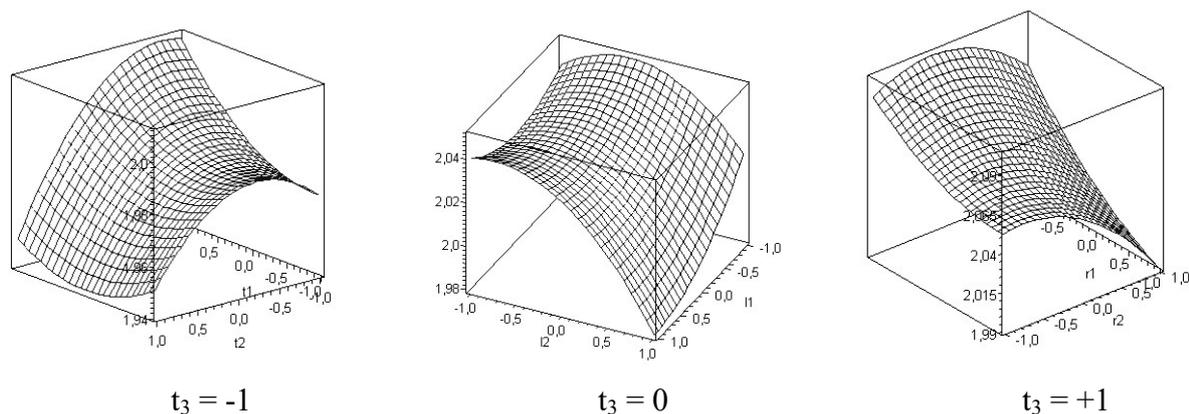


Рис. 3. Графическая интерпретация зависимости средней плотности обожженных образцов от варьируемых параметров («Латная» + «Стрелица» + отбельная земля (20 %))

Наибольшие значения предела прочности при сжатии 36 МПа (рис. 4) получены при содержании «Стрелицы» 10 % и времени выдержки 4 часа, температура обжига 1250°C. Наименьшее значение прочности 30 МПа (рис. 4) дали образцы из шихты с содержанием «Стрелицы» 20 % и временем выдержки 6 часов, температура обжига 1150°C.

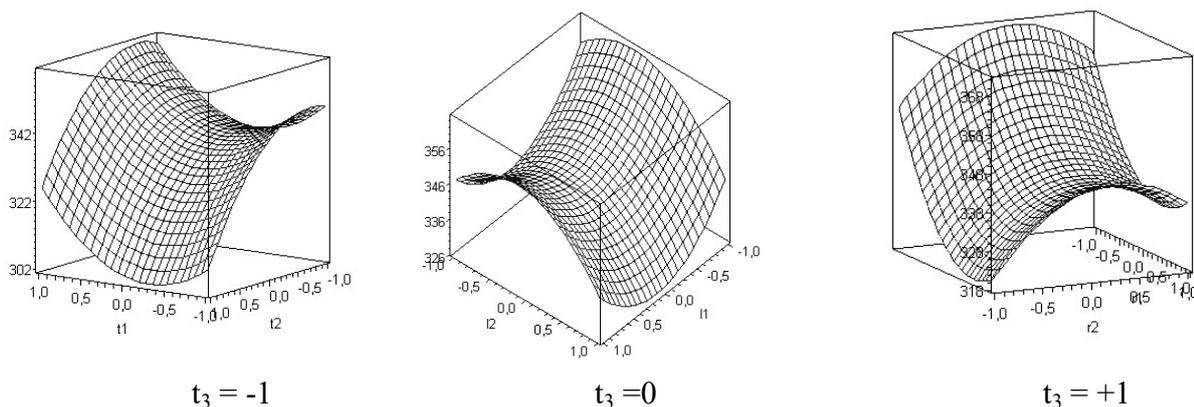


Рис. 4. Графическая интерпретация зависимости механической прочности образцов от варьируемых параметров («Латная» + «Стрелица» + отбельная земля (20 %))

При температуре обжига 1250°C, содержании 10 % «Стрелицы» и времени выдержки 4 часа получено минимальное значение водопоглощения - 6,15 % (рис. 5). Наибольшее значение водопоглощения 10,8 % получено при содержании «Стрелицы» 10 %, времени выдержки при $t_{\max} = 2$ часа, температура обжига 1150°C.

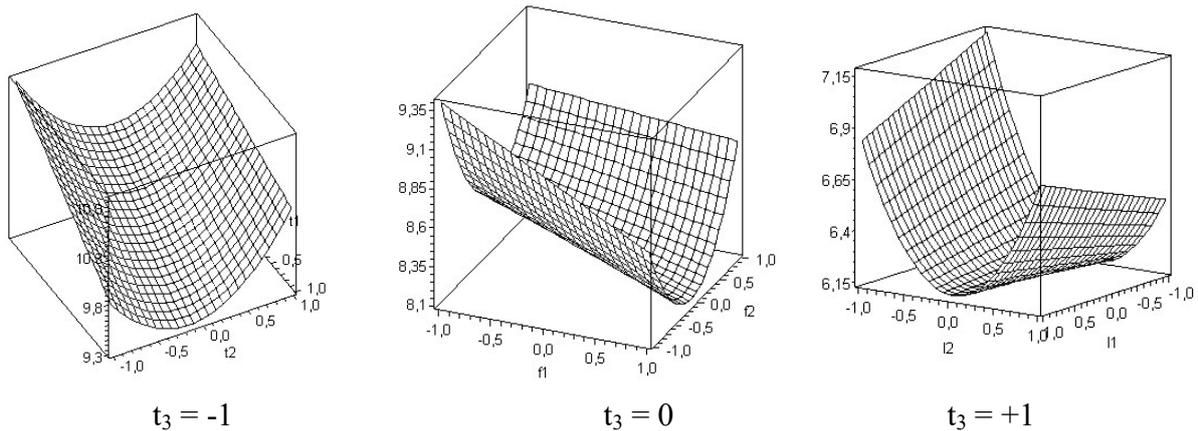


Рис. 5. Графическая интерпретация зависимости водопоглощения образцов от варьируемых параметров («Латная» + «Стрелица» + отбельная земля (20 %))

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что повышение температуры обжига оказывает более существенное влияние на повышение прочности и снижение водопоглощения черепка, чем время выдержки при максимальной температуре.

Заключение

Проведенные эксперименты подтвердили правильность выдвинутой гипотезы о возможности путем использования органо-минеральной добавки (отработанной отбельной земли) регулировать свойства шихты и керамического черепка. Высокое содержание оксидов железа в глине месторождения «Стрелица» улучшит спекание шихты и обеспечит получение высококачественного кирпича из местного сырья.

Список литературы

1. Жиронкин П.В., Геращенко В.Н., Гринфельд Г.И. История и перспективы промышленности керамических строительных материалов в России // Строительные материалы. 2012. № 5. С. 13-18.
2. Стороженко Г.И., Столбошкин А.Ю. Формирование ячеисто-заполненной структуры керамических композиционных материалов на основе промышленных отходов // Строительные материалы. 2010. № 4. С. 31-33.

Хорина Алла Владимировна – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: alla.purik@mail.ru. Тел. 8 (950) 760-47-23

Баранов Евгений Владимирович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: baranov.evg@mail.ru. Тел. раб. 8 (473) 2-71-52-35; моб. 8 (951) 552-98-75

Шелковникова Татьяна Иннокентьевна – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: tschelk@mail.ru. Тел. раб. 8 (473) 2-71-52-35; моб. 8 (910) 347-46-89

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 624.012.45:699.81

В.Т. Перцев, А.А. Леденев, О.Б. Рудаков, Т.В. Загоруйко

СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТОНА ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ДЛЯ ОГНЕСТОЙКИХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Представлены результаты исследований по разработке состава и технологии получения бетона повышенной термостойкости для огнестойких железобетонных изделий. Установлена возможность существенного повышения пределы огнестойкости несущих конструкций за счет применения разработанного термостойкого бетона.

Ключевые слова: термостойкий бетон, железобетонные изделия, предел огнестойкости.

V.T. Pertsev, O.B. Rudakov, A.A. Ledenev, T.V. Zagoruiko

STRUCTURE AND TECHNOLOGY OF RECEPTION OF CONCRETE THE RAISED THERMAL STABILITY FOR THE FIRE-RESISTANT FERRO-CONCRETE PRODUCTS

Results of researches on working out of structure and technology of reception of concrete of the raised thermal stability for fire-resistant ferro-concrete products are presented. Possibility of essential increase limits of fire resistance of bearing designs at the expense of application of the developed heat-resistant concrete is established.

Keywords: heat-resistant concrete, ferro-concrete products, a fire resistance limit.

Введение. Обеспечение огнестойкости железобетонных изделий и конструкций, является актуальной задачей, направленной на выполнение требований пожарной безопасности. Применение средств огнезащиты с использованием материалов повышенной термостойкости является эффективным способом повышения предела огнестойкости [1]. При этом перспективным направлением представляется применение двухслойных железобетонных конструкций вариатропной структуры [2, 3], в которых несущим основанием является высокопрочный бетон, а слоем огнезащитного покрытия – бетон повышенной термостойкости.

Теоретическая часть. Для разработки состава и технологии получения бетона повышенной термостойкости был осуществлен целенаправленный выбор компонентов исходя из следующих положений: предотвращение растрескивания и взрывообразного «хрупкого» разрушения защитного слоя бетона в условиях пожара, являющихся основными причинами, приводящими к преждевременному наступлению предела огнестойкости строительной конструкции; обеспечение совместимости компонентов термостойкого бетона с термодинамических позиций.

Для обеспечения вышеописанных характеристик бетона повышенной термостойкости использовали следующие материалы. Необходимая прочность и адгезия между бетонами обеспечивалась применением портландцемента – ПЦ 500 Д0. Снижение усадочных деформаций при твердении и огневом воздействии предполагалось достигать за счет создания каркаса из гранулированного шлака Липецкого металлургического комбината, с модулем крупности $M_{кр} = 2,98$, насыпной плотностью 500 кг/м^3 .

Повышение прочности на растяжение и термостойкости цементного камня и бетона достигалось микроармированием хризотил-асбестовым волокном группы 6К, марки А-6К-30. Важным составляющим элементом бетона повышенной термостойкости является компонент, который обеспечивает синхронное снижение плотности и теплопроводности за счет его вспучивания при нагреве. В исследованиях в качестве такого материала выбран шунгит Зажогинского месторождения, модуль крупности $M_{кр} = 1,43$ и насыпной плотностью 500 кг/м^3 .

Экспериментальная часть. Исследования свойств компонентов бетона повышенной термостойкости с термодинамических позиций, проведенные методом Ван-Осс-Гуда (VOG) с применением тестовых жидкостей с известными энергетическими характеристиками [4, 5], показали правомерность предположения об эффективном совмещении выбранных материалов – шунгита, цемента, граншлака и асбеста, что обеспечивает стабильность бетона и его требуемые свойства для огнестойких железобетонных изделий. В результате планирования эксперимента был подобран рациональный состав бетона повышенной термостойкости (с расходом материалов на 1 м^3): портландцемент – 390 кг; молотый шунгит – 44 кг; асбест – 13 кг; гранулированный шлак – 950 кг; вода – 295 л. Результаты проведенных физико-механических испытаний подтвердили теоретические предпосылки выбора компонентов. Установлено, что бетон имеет улучшенные показатели: прочность на сжатие 12 МПа, прочность при изгибе 2,5 МПа, средняя плотность 1480 кг/м^3 [6 – 8].

Основополагающим этапом являлись исследования влияния температурных воздействий на свойства и структуру бетона на различных масштабных уровнях. Установлено, что при повышении температуры от $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит изменение элементного состава цементного камня в зоне его контакта с частицами шунгита (таблица).

Таблица

Элементный состав цементного камня в зоне его контакта с зернами шунгита после термических воздействий

Химические элементы и оксиды	Содержание, масс. %	
	после термических воздействий при 900°C	после термических воздействий при 1100°C
C	2,07	32,48
O ₂	47,64	45,14
Na ₂ O	-	1,31
MgO	3,92	1,84
Al ₂ O ₃	2,09	1,39
SiO ₂	13,92	6,72
S	0,48	0,25
Cl	-	0,78
CaO	29,76	9,87
Fe ₂ O ₃	0,11	0,23
Итого	100	100

Из табл. видно, что при повышении температуры от $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается процент содержания углеродосодержащих соединений в контактной зоне более чем в 15 раз, содержание кислорода и оксидов алюминия изменяется незначительно, но содержание оксидов кремния снижается в 2 раза, а оксидов кальция – в 3 раза. Одной из причин такого поведения исследуемого материала может быть изменение фазового состава вяжущего в контактной зоне. Отмеченное явление, вероятно, приводит к изменению свойств цементного камня и в частности к повышению его стойкости к трещинообразованию.

Оптические исследования макроструктуры (рис. 1) подтверждают полученные результаты. Установлено, что существенные изменения в структуре бетона происходят при

температуре около 900 °С. Они связаны с появлением образований в виде агрегатов в структуре бетона (рис. 1,б). На образцах отсутствуют микроповреждения в виде трещин и каверн. При температурном воздействии 1100 °С на поверхности четко просматриваются зерна вспученного шунгита в цементном камне (рис. 1,г). В тоже время, наличие трещин и локальных разрушений не наблюдается (рис. 1,в).

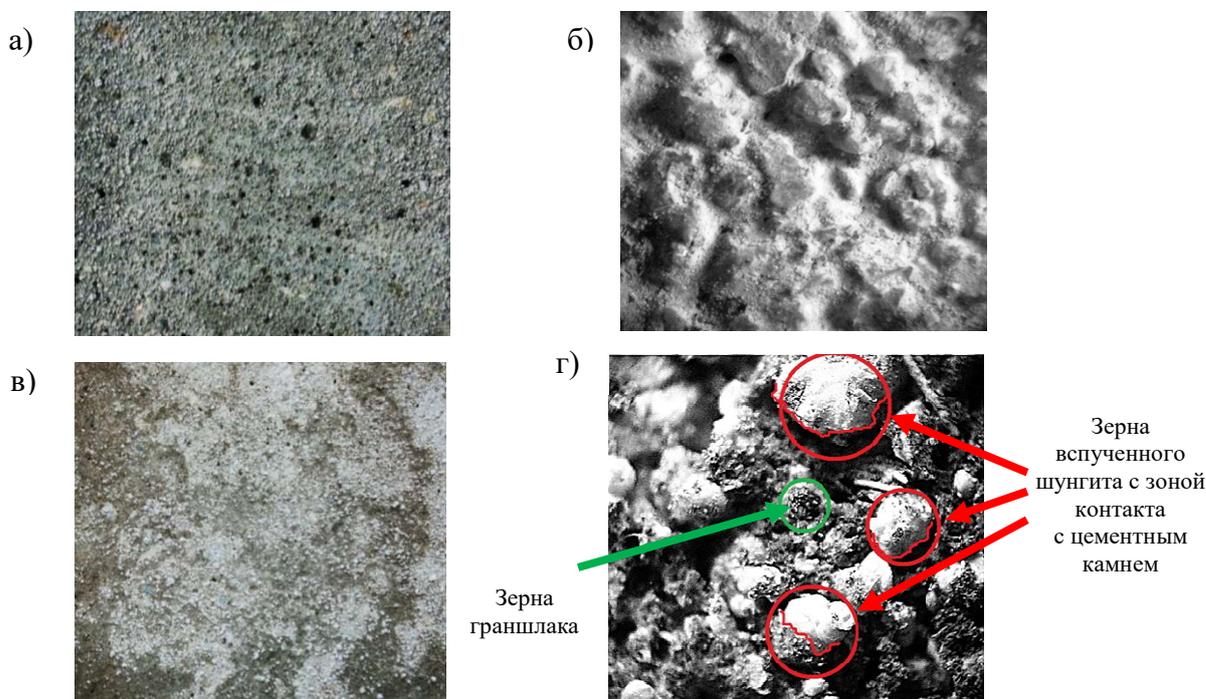


Рис. 1. Макро- и микроструктуры бетона повышенной термостойкости после температурного воздействия: а, в – макроструктура бетона после температурного воздействия 900, 1100 °С; б, г – микроструктура бетона после температурного воздействия 900, 1100 °С (увеличение в 54 раза)

Полученные данные соотносятся с результатами прочностных испытаний после температурного воздействия. Показано, что в образцах бетона повышенной термостойкости с шунгитом, подвергнутых однократному воздействию высоких температур, прослеживается незначительное снижение прочности при сжатии (рис. 2). Прочность бетона повышенной термостойкости при температурном воздействии 700 °С на 30 %, а при 900 °С на 50 % выше по сравнению с образцами эталонного бетона. После температурного воздействия при 1100 °С образцы бетона повышенной термостойкости сохранили 64 % от первоначальной прочности в отличие от образцов бетона эталонного состава, которые разрушились полностью.

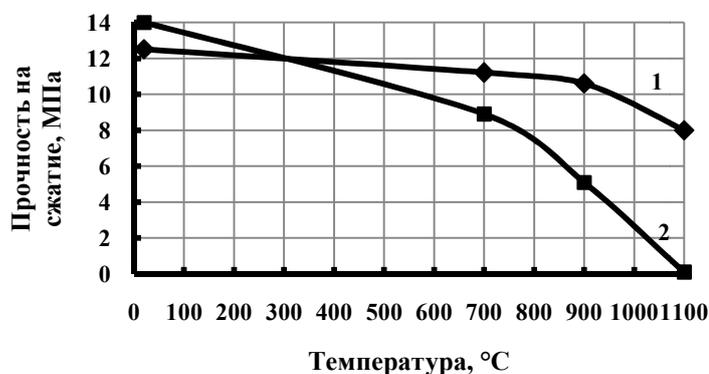


Рис. 2. Зависимость прочности бетона от температурных воздействий от 700°С до 1100°С: 1 – бетон с шунгитом, 2 – эталонный бетон

Проведенные испытания показали (рис. 3), что у разработанного бетона по сравнению с эталонным бетоном термостойкость при 700 °С повышается более чем в 5 раз, при 900 °С – в 6 раз, а при 1100 °С – в 8 раз. Это, на наш взгляд, объясняется формированием особой структуры бетона при участии шунгита. Образцы бетона повышенной термостойкости, подвергшиеся температурному воздействию 1100 °С, после 8 циклов испытания сохранили целостность, не имели поверхностных трещин в отличие от образцов бетона эталонного состава.

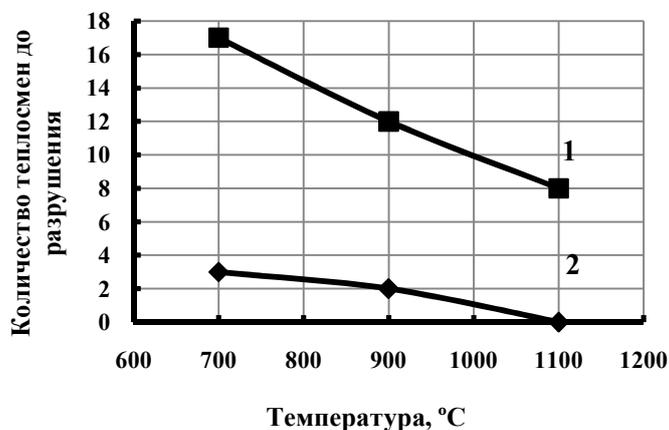


Рис. 3. Изменение термостойкости образцов в зависимости от температуры:
1 – бетон повышенной термостойкости, 2 – эталонный бетон

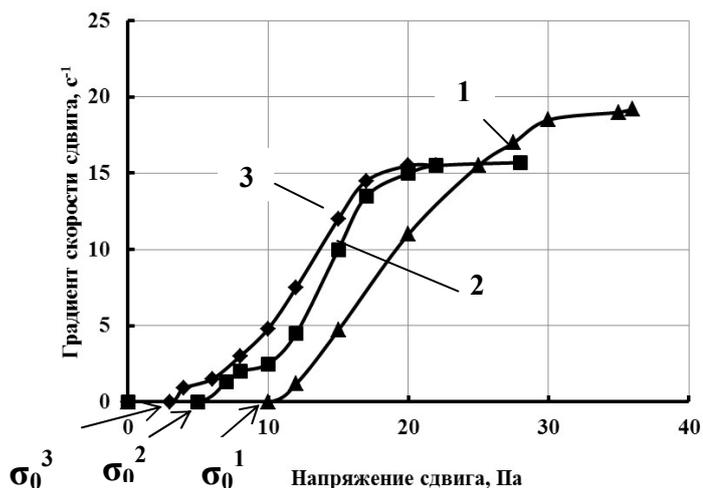
Испытания образцов бетона на теплопроводность после одного цикла термических воздействий показали, что при температурном воздействии от 20 °С до 1100 °С теплопроводность бетона снижается с 0,26 до 0,19 Вт/м·К, что объясняется вспучиванием шунгита, изменением элементного состава цементного камня в зоне контакта с зернами шунгита и изменениями нано- и микроструктуры бетона. Это способствует замедлению прогрева железобетонных конструкций в условиях пожара.

В процессе изготовления сборных железобетонных конструкций на основе вариатропных огнестойких изделий, в которых слой из бетона повышенной термостойкости выполняет огнезащитную функцию важнейшей характеристикой при назначении режимов приготовления бетонной смеси и формования изделий является показатель реологических свойств бетона. На основе результатов ранее выполненных исследований показано, что рациональные показатели удобоукладываемости бетонных смесей находятся в диапазоне от 8 до 12 см по осадке конуса [9].

Для получения количественных оценок реологических свойств, а именно предельного напряжения сдвига и эффективной вязкости, были проведены испытания (рис. 4). Установлено, что бетонные смеси ведут себя подобно вязкопластичным жидкостям и для обеспечения прочности сцепления предпочтительно применять смеси с малой эффективной вязкостью и большим напряжением сдвига. В нашем случае желательно снижение водотвердого отношения, что обеспечивает лучшее сцепление слоя с бетонной смесью, устойчивость наносимого слоя в процессе формования и транспортировки изделия до начала твердения бетона. Достигаются эти условия путем применения бетонной смеси с напряжением сдвига от 5 до 10 Па и величиной эффективной вязкости от 10 до 20 Па·с, что коррелируется с показателем осадки конуса бетонной смеси – в диапазоне от 8 до 10 см.

Полученные результаты, определяющие требования к бетонной смеси и бетону повышенной термостойкости, предопределили разработку технологии получения изделий вариатропной конструкции (рис. 5).

а) кривая зависимости градиента скорости от напряжения



б) кривая зависимости эффективной вязкости от напряжения

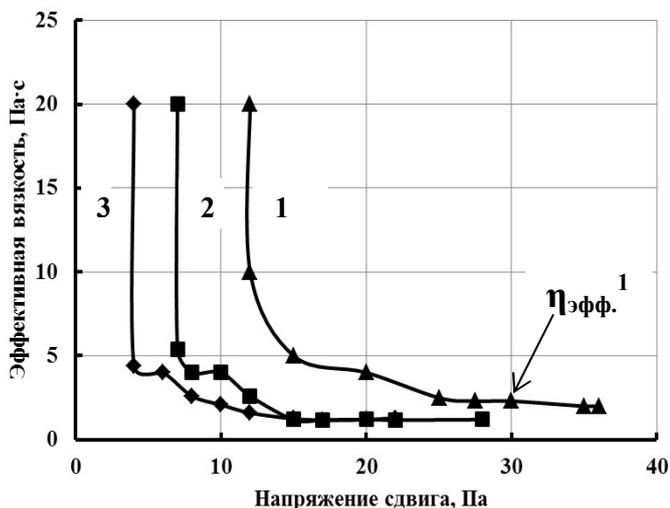


Рис. 4. Реологические свойства бетонных смесей, используемых для изготовления бетонов повышенной термостойкости: 1 – В/Т = 0,30; 2 – В/Т = 0,32; 3 – В/Т = 0,34 ($\eta_{эфф}$ – минимальная величина эффективной вязкости, проявляемой при соответствующих напряжениях сдвига; σ_0 – предельное напряжение сдвига)

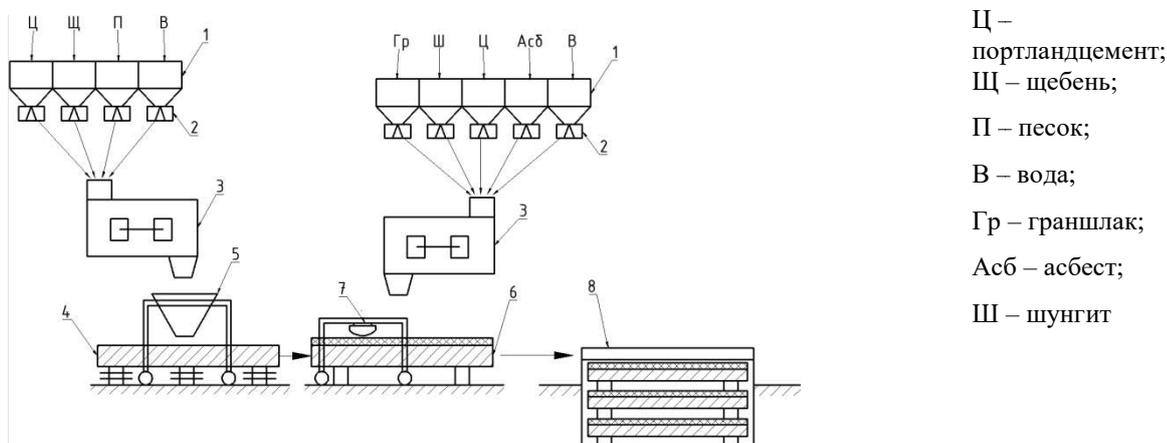


Рис. 5. Схема получения вариатропных конструкций – плит перекрытия с применением слоя бетона повышенной термостойкости: 1 – склад сырьевых материалов; 2 – дозаторы; 3 – смесители принудительного действия; 4 – пост формования оснащенный виброплощадкой; 5 – бетоноукладчик; 6 – пост нанесения слоя повышенной термостойкости; 7 – вибробрус; 8- ямная пропарочная камера

Одним из важнейших факторов, обуславливающих надежность работы двухслойных вариатропных конструкций, является сцепление термостойкого слоя с конструктивным высокопрочным бетоном. Установлено, что разрыв двухслойных образцов со слоем бетона повышенной термостойкости и конструктивным слоем из высокопрочного бетона происходит по бетону повышенной термостойкости (рис. 6). Прочность сцепления бетона составила от 0,7 – 0,8 МПа, что обеспечивает надежность сцепления наносимого покрытия.



Рис. 6. Состояние контактной зоны двухслойных образцов до (а) и после (б) испытания на отрыв

Оптические испытания позволили установить, что при температурных воздействиях от 500 °С до 1100 °С контактная зона двухслойных образцов отличалась сплошностью, отсутствием трещин, разрывов и зон разрушения (рис. 7).

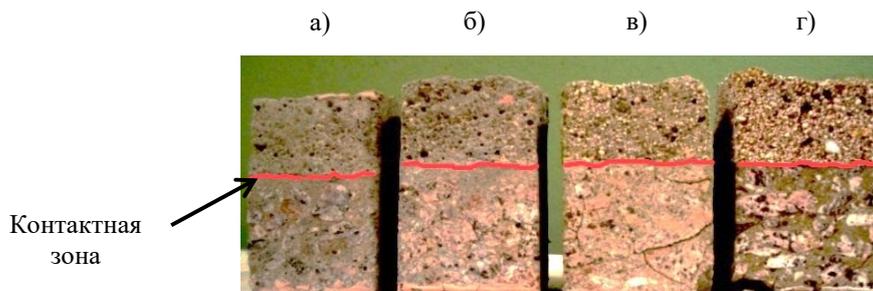


Рис. 7. Характер контактной зоны двухслойных образцов после температурных испытаний: а) 500 °С; б) 700 °С; в) 900 °С; г) 1100 °С

Полученные расчетным методом результаты оценки предела огнестойкости вариатропной железобетонной плиты приведены рис. 8.

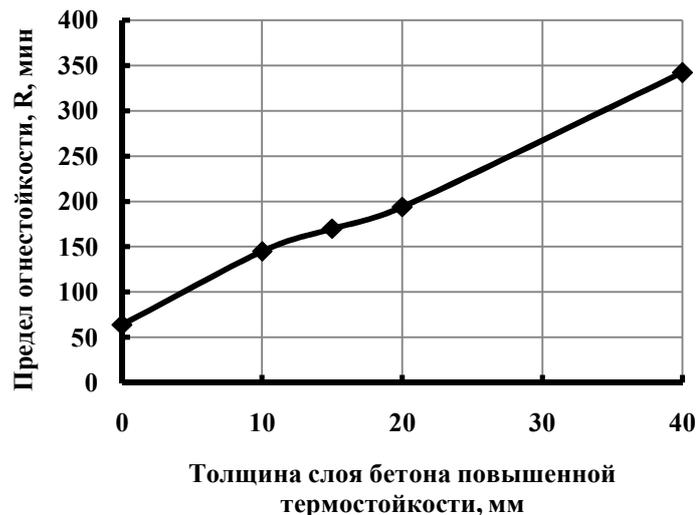


Рис. 8. Влияние толщины слоя бетона повышенной термостойкости на предел огнестойкости вариатропной железобетонной плиты перекрытия (6000 × 1200 × 240 мм)

Установлено, что предел огнестойкости железобетонной плиты по потере несущей способности без огнезащиты составил 64 мин; при нанесении слоя бетона повышенной

термостойкости толщиной 10 мм он составил 145 мин, т.е. увеличился в 2,2 раза; с увеличением толщины защитного слоя до 15 мм предел огнестойкости плиты повысился в 2,6 раза и составил 170 мин; при толщине слоя бетона 20 мм отмечено увеличение предела огнестойкости более чем в 3 раза, что составило 194 мин; а при толщине 40 мм – более чем в 5 раз и предел огнестойкости составил 342 мин.

Заключение. Таким образом, применение разработанного состава бетона и технологии его использования в огнестойких железобетонных конструкциях вариатропной структуры, в которых слой из бетона повышенной термостойкости выполняет огнезащитную функцию, позволяет существенно повысить пределы огнестойкости несущих конструкций зданий до требуемых нормируемых значений.

Список литературы

1. Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.
2. Чернов А.Н. Вариатропия как форма совершенствования конструкций и ограждающих элементов // Строительные материалы на основе промышленных отходов: Сб. статей. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1982. С. 199-203.
3. Чернов А.Н. Перспективы вариатропного строения элементов // Материалы и конструкции для сборного строительства тепловых агрегатов: Сб. статей. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1982. С. 119 – 124.
4. Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите / С.С. Глазков // Журн. Прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С.1562 – 1565.
5. Глазков С.С. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров / С.С. Глазков, В.А. Козлов, А.Е. Пожидаева, О.Б. Рудаков // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т.9. Вып.1. С. 58 – 66.
6. Загоруйко Т.В. Разработка композиционных термостойких материалов для повышения огнестойкости железобетонных конструкций / Загоруйко Т.В., Перцев В.Т., Власов В.В // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2012. № 2. С. 62 – 68.
7. Леденев А.А. Разработка составов термостойких бетонов для получения огнезащитных покрытий строительных конструкций / А.А. Леденев, Т.В. Загоруйко, В.Т. Перцев, А.А. Бондарь // сборник статей по материалам всероссийской научно-практической конференции «Проблемы безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» / ФГБОУ ВПО Воронежский институт ГПС МЧС России. Воронеж, 2012. С. 42 – 44.
8. Патент № 2014113872/03, RU 2555730 С1. Бетонная смесь для получения термостойкого огнезащитного покрытия / Рудаков О.Б., Перцев В.Т., Леденев А.А., Загоруйко Т.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»; опубликовано 10.07.2015 г. Бюл. № 19.
9. Хежев Т.А. Технология армоцементных конструкций высокой огнестойкости с теплозащитным слоем из эффективного легкого бетона: автореф. дис. ... доктора техн. наук : 05.23.05 / Рост. гос. строит. ун-т Ростов-на-Дону, 2007. 39 с.

Перцев Виктор Тихонович – д-р техн. наук, проф., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ, тел. 8-908-141-95-55; e-mail: perec_v@mail.ru.

Леденев Андрей Александрович – канд. техн. наук, доцент кафедры пожарной безопасности в строительстве ФГБОУ ВО «Воронежский институт ГПС МЧС России», тел.8-908-141-85-39, e-mail: ledenoff@mail.ru.

Загоруйко Татьяна Викторовна – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры прикладной математики и инженерной графики ФГБОУ ВО «Воронежский институт ГПС МЧС России», тел.8-904-212-41-49.

УДК 691.539.216

В.В. Белов, М.А. Смирнов

ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ БЕТОНОВ

Изложены предпосылки оптимального проектирования составов строительных смесей для получения бетонов на цементной связке, базирующиеся на закономерностях формирования полидисперсных структур, включая микро- и наноуровень. Приведен выбор методов моделирования упаковок зернистых сыпучих систем и расчета оптимальной гранулометрии сырьевых смесей с наиболее плотной упаковкой зерен, обеспечивающих оптимальные параметры уплотнения смесей.

Ключевые слова: дисперсные минеральные вяжущие системы, компьютерное моделирование упаковок, методы расчета

V. V. Belov, M. A. Smirnov

INNOVATIVE SOLUTIONS IN TECHNOLOGY OF HI-TECH CONCRETE

The prerequisites of optimum design of compositions of construction mixes for receiving concrete on a cement sheaf which are based on regularities of formation of polydisperse structures including micro and a nanolevel are stated. The choice of methods of modeling of packings of granular loose systems and calculation of an optimum granulometriya of raw mixes with the most dense packing of the grains providing optimum parameters of consolidation of mixes is given.

Keywords: the disperse mineral knitting systems, computer modeling of packings, calculation methods

Под высокотехнологичными (высокоэффективными) бетонами понимаются бетоны, которые во многом в лучшую сторону отличаются от обычного стандартного бетона, как с точки зрения готовых бетонных изделий, так и с точки зрения свежеприготовленной бетонной смеси, прежде всего, по укладываемости и уплотняемости. В общем случае высокотехнологичные бетоны характеризуют следующие свойства:

- а) очень высокая прочность на сжатие и растяжение;
- б) устойчивость при разрушении и деформации;
- в) высокая долговечность (устойчивость к замораживанию и оттаиванию, к действию размораживающих солей, химическая и механическая стойкость);
- г) высокий коэффициент конструктивного качества;
- д) самонивелирующиеся и самоуплотняющиеся консистенции свежеприготовленных бетонных смесей.

В результате использования разнообразных приемов направленного структурообразования сегодня на практике удастся получить высококачественный многокомпонентный цементный камень, модифицированный минеральными и химическими добавками, на основе которого могут создаваться следующие основные виды высокотехнологичных бетонов:

- при введении заполнителей оптимальной гранулометрии – высокопрочный бетон,
- при использовании специальных сырьевых компонентов и соответствующей технологии уплотнения – ультравысокопрочный бетон,
- при введении гиперпластификаторов совместно с дисперсными наполнителями и использовании заполнителей оптимальной гранулометрии – самоуплотняющийся бетон,

- при введении тонкодисперсной газовой фазы и/или особо легких заполнителей оптимальной гранулометрии – высокопрочный конструктивный бетон с лёгким заполнителем,
- при введении дисперсных волокнистых наполнителей и комплекса химических добавок – сверхпрочный фибробетон.

На практике часто используются комбинации этих видов бетона, например, высокопрочный фиброармированный бетон со свойствами самоуплотнения.

В группу высокопрочных высокомодифицированных бетонов (High Performance Concrete или сокращенно НРС) объединены многокомпонентные бетоны с высокими эксплуатационными свойствами, прочностью, долговечностью, адсорбционной способностью, низким коэффициентом диффузии и истираемостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью, бактерицидностью и стабильностью объема. Высокопрочные модифицированные бетоны, приготовляемые из высокоподвижных пластичных бетонных смесей с ограниченным водосодержанием, имеют прочность на сжатие в возрасте двух суток 30–50 МПа, в возрасте 28 суток 60–150 МПа, морозостойкость F 600 и выше, водопоглощение менее 1–2 % по массе, истираемость не более 0,3–0,4 г/см², регулируемые показатели деформативности, в том числе с компенсацией усадки в возрасте 14–28 суток естественного твердения, малую проницаемость для жидкостей и газов [1].

Таким образом, высокопрочные высокомодифицированные бетоны – это новый технический уровень стройиндустрии, временами достигавшийся и у нас, но «просящийся» теперь в широкое внедрение. Именно из этого бетона, как видно из зарубежной технической литературы, в настоящее время производят покрытия автострад, мосты, тоннели, небоскребы, морские нефтяные платформы. Основная область его применения – дороги и высотные дома – должна быть обеспечена «бетоном усиленной переработки» и у нас, с попутным решением целого комплекса проблем, связанного с индустрией заполнителей, цемента, химических добавок. Легко прогнозировать, что в ближайшем будущем будет происходить постепенное замещение обычных традиционных бетонов многокомпонентными высокопрочными бетонами.

В качестве особых признаков, характеризующих состав высокопрочного модифицированного бетона, следует назвать следующие свойства: очень низкое водоцементное отношение; использование тонкодисперсных высокореактивных минеральных добавок (микрокремнезем и другие) в сочетании с высокоэффективными суперпластификаторами. Благодаря разработке соответствующих высокоэффективных пластификаторов в виде эфиров поликарбоксилата, а также благодаря использованию микрокремнезема стало возможным производство подвижных бетонов с водоцементным отношением ниже 0,25. Предел их прочности на сжатие может достигать и превышать 100 МПа. Поскольку большинство характеристик высокопрочного модифицированного вполне сравнимо со свойствами стандартных бетонов, в разработке рецептур высокопрочных модифицированных бетонов центральную роль играют общие качественные критерии сырья. Например, этот бетон получают на основе чистых заполнителей с хорошим зерновым составом (на фракционированном щебне из плотных и прочных горных пород, песке с пустотностью не выше 40 %). При подтверждении пригодности компонентов рецептуры должны учитываться как качество, так и однородность показателей основных свойств.

Выбор мелкозернистых минеральных материалов играет при производстве высокопрочных бетонов значительную роль, особенно форма зерна и его гранулометрический состав, а также механические и минералогические/петрографические свойства, химическое и физико-химическое взаимодействие с цементным камнем. Существенные требования к исходным компонентам высокопрочных бетонов, по сравнению с традиционным бетоном, состоят в необходимости снижения применяемых водоцементных отношений. Для этого, в частности, используются мелкозернистые плотные горные породы с незначительной водопотребностью [2].

Разработка бетонов с постоянно возрастающей прочностью является актуальной задачей. В конце 80-х во Франции и Канаде с использованием достижений механохимии, нанотехнологий на макроуровне начались широкомасштабные исследовательские работы по разработке «высоких» бетонов с экстремально высокой прочностью и повышенным коэффициентом долговечности. В настоящее время практически возможно произвести бетон с пределом прочности при сжатии более 150 МПа и успешно из него строить. В специальных лабораторных условиях даже удалось изготовить бетон с пределом прочности 800 и более МПа. Ультравысокопрочными или сверхпрочными («Ultra High-Performance Concrete») (UHPC) считаются бетоны, если их предел прочности превышает 100 МПа. Основываясь на составе такого бетона, ему было дано в международной литературе определение «Beton de Poudres Reactives» (BPR) или «Reactive Powder Concrete» (RPC), что по сути означает «Высококачественный мелкозернистый или реактивно-порошковый бетон». Реактивные порошковые композиты – специальные высокопрочные фибронаполненные растворы с высоким содержанием микрокремнезема и химических добавок, прежде всего, суперпластификаторов.

Необходимое механическое сцепление и зацепление зерен заполнителя напрямую зависит от максимальной и минимальной величины его зерна и гранулометрии. Поскольку результаты исследований показали прямую зависимость между уменьшением диаметра зерна и пределом прочности при сжатии, то максимальная величина зерен заполнителя обычно ограничивается 1 мм, а минимальная – 0,125 мм. Главным во всех случаях является уменьшение диаметра зерна заполнителя в сравнении с традиционным бетоном. Для обеспечения сверхкомпактности и гомогенности бетонной структуры необходима оптимальная гранулометрия, при которой учитываются и мелкие частицы (наполнители, каменная мука с размером зерна менее 0,063 мм). В то время как классический реактивно-порошковый бетон состоит из мельчайших зерен (самое большое из них 1 мм), тем не менее, можно производить ультравысокопрочный бетон, используя крупный заполнитель – горную породу с величиной зерна от 8 до 16 мм; при этом достижимы величины прочности 150 МПа и выше [2].

Для производства ультравысокопрочных бетонов широко используются тонкомолотые кристаллические кварцы. Кварцевая мука принадлежит к тому же диапазону дисперсности, что и цемент. Эти инертные добавки характеризуются высокой прочностью и твердостью. Максимальная эффективность достигается при специальной термической обработке этих материалов и при величине зерна между 5 и 25 мкм. Средний размер зерна кварцевой муки должен составлять примерно 10 мкм. Сейчас стали говорить и о нанозаполнителях и, в том числе, о нановолокнах, которые могут сыграть революционную роль в повышении прочности и улучшении других свойств этих композитов.

При применении высокоэффективных химических добавок, активных пуццолановых тонкодисперсных составляющих, а также мелкозернистых горных пород с высокой однородностью, таких как базальт, боксит, диабаз, создаются гомогенные бетонные матрицы, которые, при соответствующей обработке и уплотнении, не образуют пустот. Бетонные смеси из таких тонкозернистых смесей должны растекаться под действием собственного веса при содержании воды 10–12 % от массы твердых компонентов, чтобы заполнить полностью густую сетчатую структуру тканого каркаса и все сопряжения филигранной формы. Таким образом, эти бетоны с суперпластификаторами, без крупных заполнителей, с особомелким кварцевым заполнителем, наполненные каменными тонкодисперсными материалами (мукой) и микрокремнеземом, являются одновременно самоуплотняющимися бетонами [3].

Самоуплотняющиеся бетоны («Self-Compacting Concrete» SCC) – это бетоны, воздух из бетонных смесей которых удаляется без применения энергии уплотнения, они подобно вязкой жидкости заполняют форму или опалубку и показывают высокую устойчивость к расслаиванию смеси. Высокая подвижность и стойкость к расслоению (высокая связность) таких смесей гарантируют высокую однородность, минимальный объем пор и постоянство

прочностных характеристик бетона, высокое качество поверхности и долговечность бетонных конструкций. У большинства самоуплотняющихся бетонов водоцементное отношение (В/Ц) составляет 0,3–0,4, что дает высокую раннюю прочность, позволяет получить бетоны с высокой морозостойкостью до F 400 и выше и водонепроницаемостью до W 20, ускоряет оборот опалубки и выпуск железобетонных изделий. Ускорение производства работ на объекте в сочетании с улучшением условий труда все это позволяет самоуплотняющимся бетонам становиться все более привлекательным материалом в производстве товарного бетона и железобетонных изделий.

Общим требованием ко всем композициям для изготовления высокотехнологичных бетонов является оптимизация гранулометрического состава заполнителя с целью обеспечения наиболее плотной упаковки зерен. Для этого известны два способа [4]:

получение эталонной кривой гранулометрического состава минеральной части композита;

смешивание реальных сырьевых компонентов в определенном соотношении.

Эталонными считаются непрерывные кривые рассева дисперсных систем, обеспечивающие наибольшую плотность упаковки. Примером подобных «идеальных» кривых могут служить известные кривые просеивания, предложенные Фуллером (1907) или Андреасеном (1930), уравнение которых имеет вид:

$$\frac{G_{np}}{100} = \frac{X^n}{D_{max}^n}, \quad (1)$$

где G_{np} – проход, %, через сито размером X , мм; D_{max} – наибольшая крупность зерна в смеси; n – коэффициент распределения, равный по Фуллеру 0,5, по Андреасену (для пространственного распределения) – 0,37;

или кривые просеивания, предложенные Функом и Дингером (1994), уравнение которых имеет вид:

$$\frac{G_{np}}{100} = \frac{X^n - D_{min}^n}{D_{max}^n - D_{min}^n}, \quad (2)$$

где D_{min} – наименьшая крупность зерна в смеси, мм; остальные обозначения те же, что и в формуле (1).

В отличие от российских рекомендаций по отдельному учету щебня и песка при подборе состава традиционных бетонов (причем песок различается только по модулю крупности), при расчете гранулометрии минеральной части самоуплотняющихся и других высокотехнологичных бетонов необходимо строить совместную кривую просеивания, которая должна быть как можно ближе к «идеальной» кривой просеивания. Первый способ предполагает тщательную классификацию исходных сырьевых компонентов, а также проведение соответствующих испытаний, что определяет большую трудоемкость и стоимость этого способа. Смешение различных компонентов известного фракционного состава в оптимальном соотношении с целью приближения гранулометрического состава смеси к эталонной кривой или непосредственно из условия достижения наибольшей плотности упаковки проще и чаще применяется на практике, хотя и не дает гарантии достижения наилучшего результата. Как правило, для получения кривой просеивания, близкой к идеальной, недостаточно только двух природных минеральных компонентов, выполняющих функцию заполнителя. Необходимо либо вводить третий компонент, либо модифицировать имеющиеся пески и щебни [4].

В данной работе изучалось влияние оптимизации гранулометрического состава заполнителя на свойства тяжелого бетона. Основной состав бетона, рассчитанный по традиционному методу абсолютных объемов, включал (в кг/м³): цемент (ЦЕМ I 42,5Н) – 295, гранитный щебень фракции 10-40 мм – 1435, песок (средний, модуль крупности 2,12) – 591, вода – до достижения удобоукладываемости бетонной смеси по показателю жесткости (10 с). Заполнитель № 1 (контрольный) содержал указанные выше стандартные песок и щебень. Заполнитель № 2 с гранулометрическим составом, соответствующим «идеальной» кривой просеивания по Функу (формула (2)), был получен рассевом на стандартном наборе сит

применяемых песка и щебня с выделением узких фракций и их смешением в нужном соотношении. Заполнитель № 3 характеризовался оптимальным гранулометрическим составом, найденным методом экспериментальной оптимизации по критерию наибольшей насыпной плотности [5].

Оптимизация гранулометрического состава заполнителя при одном и том же расходе цемента позволила повысить предел прочности при сжатии образцов бетона как в возрасте 7 суток, так и в возрасте 14 суток в среднем на 35 % (для заполнителя № 2) и на 92 % (для заполнителя № 3) по сравнению с применением заполнителя № 1 контрольного зернового состава (рисунок).

В перспективе применение на практике найдет вся гамма бетонов – от обычных

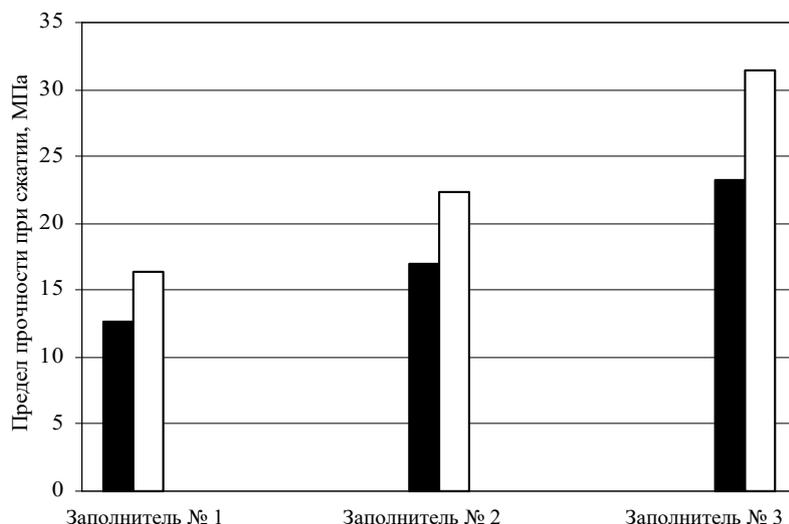


Рисунок. Диаграмма зависимости прочности бетона от вида заполнителя: в возрасте ■ 7 и □ 14 суток

традиционных до многокомпонентных и высококачественных. Однако постепенный переход к более эффективным видам бетона будет предопределен их более высоким качеством, и соответственно большей конкурентоспособностью на строительном рынке, большими возможностями в создании новых видов конструкций, возведении зданий и сооружений, всемерным снижением эксплуатационных затрат и инвестиционных рисков при строительстве сложных инженерных объектов.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетонов XXI века / Новые научные направления строительного материаловедения: материалы докладов Академических чтений РААСН. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. С. 9-19.
2. Хольшемахер К., Ден Ф. Технология и исследования производства ультравысокопрочного бетона UHFB // Международное бетонное производство. 2004. № 3. С. 28-34.
3. Калашников В.И. Через рациональную реологию – в будущее бетонов. Ч. 2. Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения // Технологии бетонов. 2007. № 6. С. 8-11.
4. Рыжов И.Н., Романов А.Н. Самоуплотняющиеся бетонные смеси. Производство и применение // Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. 2008. № 1. С. 71-77.
5. Белов В.В. Оптимизирование композиций для изготовления прессованного мелкозернистого бетона // Вестник Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук: периодич. научн. издание. Воронеж – Тверь: РААСН, ТГТУ, 2007. Вып. 6. С. 27-35.

Белов Владимир Владимирович: ТвГТУ, проректор по инновационному развитию, заведующий кафедрой ПСК, E-mail: vladim-bel@yandex.ru.

Смирнов Матвей Александрович: ТвГТУ, доцент кафедры ПСК, E-mail: pskststu@yandex.ru. Тел.: 78-81-55

УДК 678.002:674.048.95

С.А. Зотова, Е.А. Пряженцева, Д.Д. Лесков, А.М. Хорохордин

СТАБИЛИЗАЦИЯ ФОРМОУСТОЙЧИВОСТИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Представлены результаты исследования оптимальных условий для стабилизации древесины березы карбамидоформальдегидной смолой, в присутствии таллового масла, методом пропитки. Показаны преимущества пропитанной древесины в сравнении с исходной по устойчивости к действию влаги, а также более высокими прочностными свойствами.

Ключевые слова: древесина, смола, пропитка, стабилизация, формоустойчивость.

S.A. Zotova, E.A. Pryazhentseva, D.D. Leskov, A.M. Khorokhordin

STABILISATION DIMENSIONAL STABILITY OF BIRCH WOOD UREA-FORMALDEHYDE RESIN IN THE PRESENCE OF TALL OIL

Results of investigation of conditions for optimum stabilization birch urea resin in the presence of tall oil, by an impregnation method. The advantages of the impregnated wood in comparison with the initial resistance to moisture, as well as higher strength properties.

Keywords: wood, resin impregnation, stabilization form stability.

Введение. В настоящее время на строительном рынке России появилась устойчивая тенденция к развитию малоэтажного строительства из древесины или так называемое деревянное домостроение, которое представлено крупными отечественными компаниями, производящими дома из профилированного бруса [1], каркасно-щитовые [2,3], рубленые дома [4], дома из бревна и столярной продукции [5].

Однако древесина любой породы, несмотря на уникальные и технологические и эксплуатационные свойства, имеет ряд недостатков, наиболее существенным, из которых является низкая устойчивость к переменно-влажностным условиям окружающей среды [6]. Отмеченное обстоятельство сопровождается изменением геометрических размеров древесного изделия или конструкции. Иными словами, для древесины характерна низкая формоустойчивость, которая в свою очередь служит источником напряжений, короблений и других дефектов. Это снижает декоративно-эстетические и физико-механические свойства деревянных строений, и значительно сокращает срок их эффективной эксплуатации [7]. Поэтому, как правило, деревянные строения подвергаются защите от разрушительного действия влаги различными способами, которые условно можно разделить на три большие группы. Первая связана с сушкой древесины под действием различного рода энергетического излучения, способного удалить активные метилольные группы, в наибольшей степени ответственных за гигроскопические свойства древесины [8,9]. Как видим, данный вид связан с глубоким изменением химической структуры древесины и требует применения дорогостоящего специального оборудования, с высокими энергетическими и соответственно материальными затратами [10]. Второй, наиболее распространенный, заключается во внешней изоляции поверхности древесины различными видами лакокрасочной продукции. Несмотря на достигнутые в этом направлении существенные успехи, до сих пор существует и зачастую реализуется при эксплуатации проблема нарушения целостности внешнего защитного покрытия с вытекающими отсюда негативными последствиями [11].

Третий способ определяется применением различного рода праймеров глубокого проникновения, сочетающие обычно свойства влаго- и бактериальной защиты древесины от гниения [12]. Однако большая часть представленных на рынке составов не способна выполнять функции эффективного стабилизатора формоустойчивости, а малая часть эффективных стабилизаторов дефицитные, дорогие и зачастую обладают неудовлетворительными органолептическими свойствами [13].

Поэтому работы по созданию стабилизаторов-модификаторов древесины остаётся до сих пор актуальной и, вероятно данная проблема будет сохраняться еще длительное время в силу воспроизводимого характера лесных ресурсов и расширения областей использования древесных материалов, изделий и конструкций.

На пути решения указанной проблемы достигнуты значительные успехи в создании теоретических основ моделирования химической структуры стабилизатора [14] и синтеза олигомерных макромолекул заданного состава [15] с прогнозируемыми свойствами [16].

Много работ посвящено разработке стабилизаторов на основе карбаминоформальдегидных смол (КФС) [17,18]. Интерес к данным смолам не случаен и определяется наибольшей доступностью данного вида смол. Достаточно сказать, что 90% активного объема терморезактивных смол потребляемых развитыми странами приходится на карбаминоформальдегидные смолы (КФС) [19]. При этом основным негативным моментом для этих смол является низкая гидролитическая устойчивость, которая сопровождается выделением токсичных соединений, наиболее опасным из которых является формальдегид, способный влиять на генную структуру живых организмов, человека в том числе [20].

Теоретическая часть. В настоящей работе приведены и обсуждаются результаты исследования различных пропитывающих составов, содержащих отдельные компоненты карбаминоформальдегидных смол (КФС), а также непосредственно саму смолу, содержащую отвердитель и подвергнутую высокотемпературной обработке в талловом масле, способном блокировать гидрофильные смолы отвержденной в капиллярной системе древесины [21]. Целью подобной комбинации являлась возможность совмещения положительных свойств терморезактивного полимера и масла. Для смолы характерна способность к отверждению под действием высоких температур или в присутствии кислых катализаторов с образованием трехмерной полимерной сетки, обладающей высокими прочностными показателями [22]. Однако в процессе поликонденсации в структуре отвержденного полимера образуются гидрофильные группы (сложноэфирные, гидроксильные, метилольные и др.), которые ответственны за последующее гидролитическое старение отвержденной смолы, особенно в условиях переменного влажностной эксплуатации. Отверждение смолы в расплаве талового масла способно защитить данные группы, закрыв их гидрофобным маслом от разрушающего действия воды. Причем для этих целей, на наш взгляд, не менее эффективно использование сырого талового масла, которое содержит фенольные производные, способные наряду с карбоксильными группами кислот к химическому взаимодействию с функциональными группами карбаминоформальдегидной смолы. Последнее весьма возможно с точки зрения совместимости смолы и масла на химическом уровне с образованием целостной полимерной структуры, сочетающей прочность смолы и гидрофобность масла. Причем и масло, и смола в условиях высокотемпературного отверждения в макро- и микропорах древесины способны к подобному химическому взаимодействию с целлюлозной составляющей древесины, которое повышает степень гидрофобной защиты и прочностные свойства последней [23,24].

Экспериментальная часть. В соответствии с предполагаемым механизмом модификации в эксперименте использована следующая методика пропитки.

Перед проведением эксперимента определялись физико-механические показатели образцов березы размером 20x20x30 мм. Пропитка образцов раствором смолы осуществлялась диффузионным способом при комнатной температуре. Отверждение смолы в образцах проводилась путем погружения последних в таловое масло при температуре 100 – 120 °С. Температура масла определялась ртутным термометром, погруженным в масло на 2 см. Далее образцы сушили в термошкафу при температуре 140±5 °С до постоянной массы.

Пропитанные и высушенные образцы подвергали физико-механическим испытаниям. При проведении данных исследований изучали влияние следующих факторов: концентрацию поверхностно-активного вещества, содержание карбамидоформальдегидной смолы, температуру пропитки, продолжительность пропитки. Рассматривалось также отдельно влияние карбамида, формальдегида и таллового масла на физико-механические свойства образцов березы.

В ходе проведения эксперимента изменялась концентрация смолы марки КФ - МТ:5, 15, 25, 35 % мас. В качестве неизменных в данном случае факторов служили: концентрация эмульгатора неионогенного типа - ПО-10 (0,5%), концентрация отвердителя кислотного типа - хлорида аммония (1,0%), температура пропитки - 80 °С, продолжительность пропитки 30 минут.

Обсуждение результатов. Как следует из представленных на рисунках 1 и 2 графических зависимостей, наиболее эффективная концентрация смолы наблюдается в интервале 18-23 %. В данном случае отмечен максимальный уровень исследованных показателей водостойкости (рис. 1) прочностных свойств (рис. 2) модифицированных образцов березы.

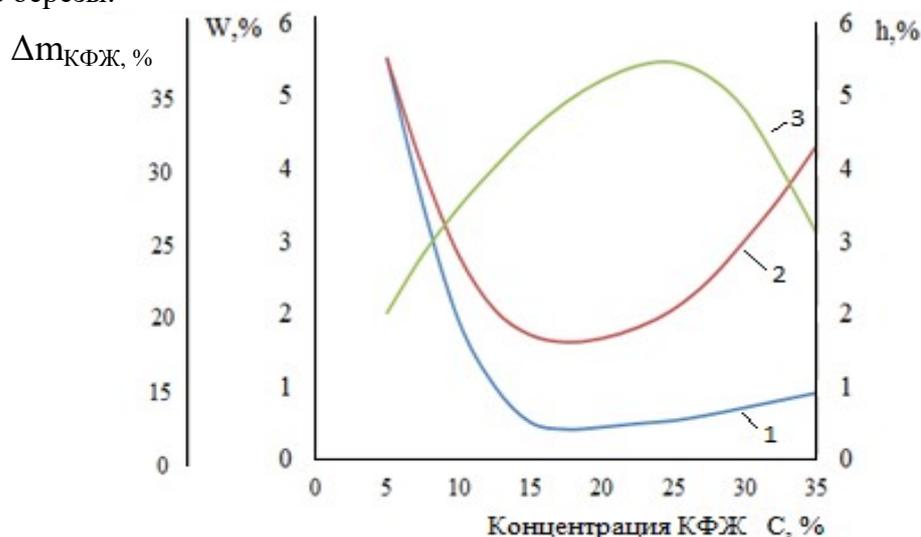


Рис. 1. Зависимость разбухания образцов по толщине (h – кривая 1); водопоглощения по массе (W – кривая 2); содержания КФЖ от массы образца ($\Delta m_{\text{КФЖ}}$ – кривая 3)

Как видно из графических зависимостей рисунка 1 в исследованном диапазоне содержания смолы в исходном пропитывающем растворе происходит экстремальное изменение показателя водопоглощения (кривая 2) и разбухания (кривая 1), что коррелирует с изменением содержания смолы в модифицированном образце (кривая 3). При этом минимальные значения для первых двух показателей находятся в области максимума для третьего. Это согласуется с современными представлениями о возможных механизмах заполнения сосудов древесины – первого и второго рода [25]. Для древесины березы, относящейся к рассеяннососудистым породам характерно наиболее интенсивное проникновение жидких растворов по проводящим элементам – сосудам и трахеидам, которые занимают приблизительно 30 % от механических элементов – волокон либриформа и запасающих элементов – паренхимных клеток. Вероятно, проводящие сосуды, имеющие максимальный диаметр содержат основную массу вошедших в структуру модифицированной древесины олигомерных молекул смолы. Данное предположение подтверждается, отчасти, особенностью изменения привеса массы смолы в исследованном интервале, которое заключается в преимущественно быстром заполнении проводящих сосудов, что сопровождается закупориванием оставшейся более мелкой по диаметру сосудистой системы – либриформа и паренхимных клеток [25].

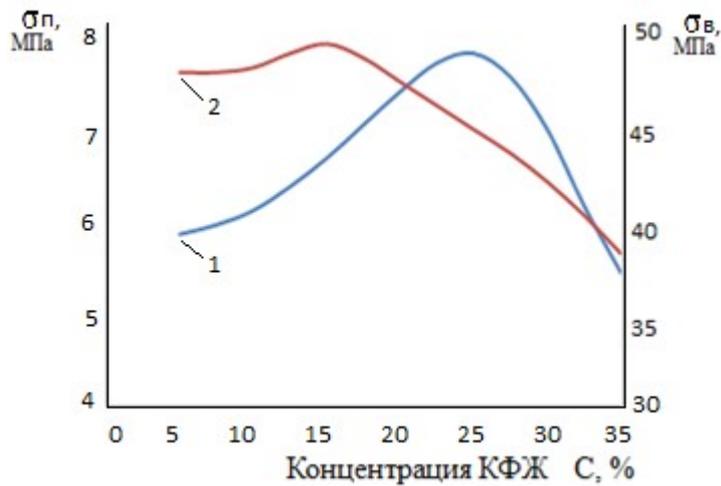


Рис. 2. Зависимость предела прочности поперек волокон ($\sigma_{п}$ – кривая 1) и вдоль волокон ($\sigma_{в}$ – кривая 2)

В качестве оптимальной температуры пропитки выбрана температура 80 °С. Предварительные исследования показали, что при температуре 40 °С, и без использования эмульгатора, отсутствует прирост массы образцов. Повышать температуру более 80 °С нецелесообразно в связи с увеличением вязкости пропитывающего раствора.

Предположительно, основное отверждение смолы происходит на этапе выдержки образцов в расплаве таллового масла при температуре 120-130 °С и завершается на стадии сушки в термощкафу. В данных условиях при интенсивном отводе воды, вероятно, происходит с увеличением скорости поликонденсации и смещение химического равновесия в сторону структурных процессов между метилольными производными мочевины и функциональными группами масла и компонентов древесины.

Последующие этапы эксперимента позволили оценить влияние составных частей карбамидоформальдегидной смолы и в целом олигомерной композиции на свойства модифицированной смолы

Для сравнения в таблице приведены среднестатистические результаты, которые свидетельствуют о влиянии отдельных компонентов пропитывающих составов на свойства древесины.

Таблица

Сравнительные результаты исследований

Пропитывающий состав	W, %	h, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
			$\sigma_{в}$	$\sigma_{п}$
Исходная береза	41,7	6,7	44,0	5,5
Карбамид	9,5	3,9	39,1	5,6
Формальдегид	9,6	5,2	41,3	6,1
Талловое масло	7,0	3,7	40,4	6,3
КФ - МТ	8,3	0,5	46,1	6,4

Как следует из представленных в таблице данных, наилучшим комплексом показателей обладают образцы, пропитанные раствором карбамидоформальдегидной смолы. Причем наряду с высокими показателями формостабильности отмечен некоторый рост прочностных свойств модифицированной древесины. Так, снижение водопоглощения, в сравнении с натуральной древесиной, отмечено в 5 раз, разбухания – более, чем в 10 раз, а величины предела прочности при сжатии вдоль волокон и предела прочности при сжатии поперек волокон – соответственно на 5 и 20%.

Необходимо отметить, что пропитка карбамидом и формальдегидом в сочетании с талловым маслом несколько уступает по комплексу показателей пропитке одним талловым

маслом. И наилучшие свойства обнаружили образцы, пропитанные формальдегидом с последующей закалкой в талловом масле. Отмеченная тенденция, вероятно, связана со снижением содержания гидрофильных функциональных групп в ряду: формальдегид, карбамид, талловое масло соответственно.

Таким образом, можно рекомендовать к использованию для пропитки древесины березы карбамидоформальдегидные смолы с низкомольным соотношением карбамида и формальдегида. То есть, когда соотношение карбамида с формальдегидом лежит в пределах от 1:1 до 1:1,25 мол. При этом наряду с низкой токсичностью пропитывающего раствора достигается уменьшение гидрофильных свойств карбамидоформальдегидного олигомера и тем самым снижается гигроскопичность модифицированной древесины.

В качестве технологических параметров пропитки можно рекомендовать следующие:

- 20%-ный раствор карбамидоформальдегидной смолы типа КФ-МТ-15;
- 0.5% мас. на сухой остаток смолы эмульгатора ОП-10 неионогенного типа (можно использовать 10%-ный раствор и добавлять в пересчете на сухое вещество);
- 1% мас. отвердителя кислотного типа – хлорида аммония (NH_4Cl) – по сухому остатку смолы в пересчете на 20%-ный отвердитель;
- продолжительность пропитки – 30,0 минут;
- температура пропитываемого раствора – 80°C.

В силу токсичных свойств карбамидоформальдегидных смол, а также с целью снижения гидрофильности отвержденной смолы рекомендуется использовать смолы с низкомольным соотношением карбамида к формальдегиду и завершать пропитку закалкой в горячем талловом масле. Последняя операция позволяет удалить большую часть остаточного формальдегида и заблокировать гидрофильные центры древесно-полимерной композиции. Отмеченная важность заключительной стадии требует более детального рассмотрения в плане оптимизации основных технологических параметров.

Выводы. Установлен эффективный состав на основе карбамидоформальдегидной смолы и таллового масла, обеспечивающий высокий уровень физико-механических показателей модифицированной древесины. Обозначена тенденция к повышению показателей модифицированной древесины при снижении содержания формальдегида относительно карбамида с оптимальным соотношением 1:1÷1:1,25 моль или использованию низкомольной смолы марки КФМТ-15. Показана необходимость уточнения технологических параметров стабилизации с использованием математической обработки функциональной зависимости для среднегеометрических значений параметров модификации и показателей стабилизированной древесины.

Список литературы

1. Строительная компания терем [электронный ресурс] // Строительство домов и бань. Сайт Дома из профилированного бруса URL: <http://skterem.ru/doma-iz-brusa> (Дата обращения 19.09.2015).
2. Строительная компания Otis [электронный ресурс] // Строительство домов, бань, бытовок, столярная продукция. Сайт строительной компании URL: <http://www.otis-stroy.ru/> (Дата обращения 19.09.2015).
3. Строительная компания Боровичи-строй [электронный ресурс] // Строительство каркасно-щитовых домов. Сайт строительной компании URL: <http://borovich-stroy.ru/proekty-domov-i-ban/shchitovye-doma.html> (Дата обращения 19.09.2015).
4. Строительная компания [электронный ресурс] // Рубленые дома и бани. Сайт строительной компании URL: <http://ivanov.webasyst.net/shop/> (Дата обращения 19.09.2015).
5. Строительная компания Дом и Сруб [электронный ресурс] / Деревянное домостроение. Сайт строительной компании URL: <http://www.dom-i-srub.ru/> (Дата обращения 19.09.2015).
6. Древесиноведение и лесное товароведение: учеб. пособие / Б. Н. Уголев. - Изд. 5-е, перераб. и доп. - Москва : МГУЛ, 2007. - 351 с.

7. Боровиков А.М., Уголев П.Н. Справочник по древесине: Справочник. – М.: В. Промышленность, 1989. – 296 с.
8. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. –М.: Лесная промышленность, 1978. 386 с.
9. Богомолов В.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. — М.: Лесная промышленность, 1973. 400 с.
10. Глазков, С.С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья / С.С. Глазков; – Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2002.– 174 с.
11. Глазков, С.С. Олифа для деревообработки на основе кубовых остатков нефтехимии / С.С. Глазков, В.С. Мурзин, Е.В. Снычева // Известия вузов. Лесной журнал. 2005. № 5. С. 102-107.
12. Хрулев В.М., Машкин Н.А., Дорофеев Н.С. Модифицированная древесина и ее применение. Новосибирск, 1988. 119 с.
13. Глазков, С.С. Отделочные материалы на основе стабилизированной древесины / С.С. Глазков, О.Б. Рудаков, Ю.М. Борисов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2007, № 3. – С.26-28.
14. Расчетно-статистическая модель полимерного стабилизатора и процесса его совмещения с древесиной/ С.С. Глазков [и др.]. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2003. Т.9. №1. С.96-103.
15. Моделирование процесса пропитки тонкомерных торцевых срезов древесины растворами олигомеров / С.С.Глазков [и др.]. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т.10. № 2. С.166-172.
16. Глазков, С.С. Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов : дис. докт. техн. наук: 05.17.06 / С.С. Глазков. Бийск, 2010. 400 с.
17. Глазков, С.С. Стабилизация показателей карбамидоформальдегидной смолы спиртами / С.С. Глазков, В.С. Мурзин, Е.В. Снычева // Известия вузов. Лесной журнал. – 2005. – № 6. – С. 100-105.
18. Глазков, С.С. Использование латексных систем для регулирования свойств карбамидоформальдегидных смол / С.С. Глазков // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – Вып. 10. – С. 1725-1728.
19. Азаров В.И., Цветков В.В. Технология связующих и полимерных материалов. - М.: Лесная промышленность, 1985. 215 с.
20. Огородников С.К. Формальдегид — Л.: Химия, 1984. 280 с.
21. Nic R.. Анализ таллового масла - продукта производства сульфатной целлюлозы // 6 Tugsloven. Simp., Nem., Sarajevo, 30 Sept. - inop. Rad. Sarajevo. 1991. S. 235.
22. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесная промышленность, 1979. 208 с.
23. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Реакция формальдегида с целлюлозой // Науч. тр. МЛТИ. 1980. - Вып. 127. С. 52 - 55.
24. К вопросу взаимодействия целлюлозы с мочевиной / Амосов В.А. и др. // Новое в технол. техн. и тароупаковочн. видов бумаги и картона. Л.: 1978. С. 27-30.
25. Глазков С.С. Модель процесса пропитки древесины растворами олигомеров / Глазков С.С., Бирюкова И.П. / Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 4. С. 673-676.

Зотова Светлана Алексеевна, студент группы ПБ4531 Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: sveta1009.95@yandex.ru

Пряженцева Екатерина Александровна, студент группы ПБ4531 Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: priajentsewa.kat@mail.ru

Лесков Денис Дмитриевич, студент группы ПБ4531 Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: 3run.des@inbox.ru

Хорохордин Алексей Митрофанович, аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: a_horohordin@mail.ru

УДК 625.7

Белов В.В., Али Рушди Ахмед Али

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА ПО СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ D500, D600 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕВИДНЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ОТХОДОВ

Представлены данные о полученных материалах, которые отличаются пониженной плотностью и низким коэффициентом теплопроводности, что является одним из наиболее важных показателей теплозащитных свойств материалов и конструкций

Ключевые слова: суперпластификатор СП-1, пылевидные базальтовые отходы, водопоглощение, неавтоклавный газобетон

V.V.Belov, Ali Rushdi Ahmad

DEVELOPMENT OF OPTIMAL COMPOSITIONS OF NON-AUTOCLAVED AERATED CONCRETE BRANDS AT AN AVERAGE DENSITY OF D500, D600

The optimal (for the maximum compressive strength of the concrete and the reduced density) ratio of the components, mineral and chemical additives: the ratio of basalt dust and waste cement $P / D = 1$. The resulting non-autoclave aerated concrete optimal composition of the brand at an average density of D600 and D500 carried out two-factor design an experiment.

Keywords: superplasticizer SP-1, basalt dust waste, water absorption, non-autoclaved aerated concrete.

В современной строительной индустрии широко применяются ячеистые бетоны автоклавного твердения. Они обладают относительно высокой теплоизоляционной способностью и малой объемной массой при благоприятных экономических показателях. Ячеистобетонные стены имеют наименьший период окупаемости, а нормируемые приведенные сопротивления теплопередаче для них могут быть установлены на 22 – 30 % ниже регламентированных СНиП 11-3 – 79 для соответствующих регионов. Панели из ячеистого бетона долговечные, пожаробезопасные, огнестойкие и могут применяться в зданиях различного назначения [2]. Полученный материал отличается пониженной плотностью и низким коэффициентом теплопроводности, что является одним из наиболее важных показателей теплозащитных свойств материалов и конструкций [3]. Неавтоклавный газобетон является сегодня наиболее востребованным строительным материалом для малоэтажного строительства, и его производство должно получить широкое распространение и в сельской местности. На селе такое производство возможно только из привозного цемента и местных мелких песков.

Однако неавтоклавный газобетон из таких композиций, как правило, характеризуется низкими строительно-техническими свойствами (пониженные прочность и морозостойкость, повышенная усадка) при относительно высоких средней плотности (выше 850 кг/м^3) и расходе цемента [4]. Для приготовления ячеистых бетонов можно добиться сокращения расхода цемента за счет использования, например, различных отходов промышленности, что позволит получить высококачественные и экологически чистые ячеистые бетоны низкой себестоимости [5]. В работах [6,7] отмечено, что для достижения высокой прочности газобетона необходимо создавать наиболее плотную компактную упаковку межпоровой перегородки, которая достигается при использовании полидисперсного наполнителя.

Целью работы являлась разработка состава связующего вещества межпоровых перегородок неавтоклавного газобетона на основе портландцемента с использованием пылевидных базальтовых отходов и химических добавок (суперпластификатор СП-1, щелочная добавка NaOH в количестве 0,5% и ускоритель твердения CaCl₂ в количестве 0,5% от массы цемента).

Для определения оптимального соотношения пылевидных базальтовых отходов и портландцемента и добавки суперпластификатора СП-1 выполнялся планированный двухфакторный эксперимент типа *B-D₁₂* с варьированием отношения пылевидных базальтовых отходов к цементу – X1 = П/Ц = 0,75-1,25 и добавки суперпластификатора СП-1 по отношению к массе цемента – X2 = 0,4-0,8. Определялся предел прочности на сжатие невспученного бетона на образцах 70x70x70 мм при одинаковой подвижности смеси (расплыв конуса на встряхивающем столике 115-116 мм). Твердение образцов происходило в течение 7 суток в нормальных условиях. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

План эксперимента типа *B-D₁₂* для исследования физико-механических свойства бетона на основе цемента и пылевидных базальтовых отходов

№ серии	Уровни факторов		Значения факторов		Рас- плыв конуса, мм	В/Т отношение	R _{сж} в возрасте 7 сут, МПа	Влаж- ность образ- цов W, %	Средняя плотность ρ ₀ , кг/м ³ ,	Коэффициент вариации, V _m , %
	X1	X2	П/Ц	сп- 1						
1	-1	-1	0,75	0,4	116	0,26	48,1	26,5	1880	3,30
2	1	-1	1,25	0,4	115	0,25	38,3	27,5	1884	8,80
3	-1	1	0,75	0,8	116	0,23	52,8	25,2	1938	3,80
4	1	1	1,25	0,8	115	0,23	41,5	25,1	1900	2,70
5	-1	0	0,75	0,6	116	0,25	50,5	26,0	1895	9,20
6	1	0	1,25	0,6	116	0,24	42,4	27,0	1890	6,70
7	0	-1	1,00	0,4	116	0,25	40,6	25,6	1892	13,90
8	0	1	1,00	0,8	115	0,23	42,8	24,6	1920	3,20
9	0	0	1,00	0,6	115	0,24	44,0	25,2	1915	0,83

При увеличении количества пылевидных базальтовых отходов в смеси предел прочности на сжатие уменьшается. При увеличении количества суперпластификатора СП-1 в смеси до 0,8 % от количества цемента предел прочности на сжатие увеличивается. Максимальную прочность 52,8 МПа показал состав №3 с соотношением П/Ц = 0,75.

Водопоглощение бетонов определялось по ГОСТ 12730.0. Водопоглощение бетона (открытая пористость) численно характеризуется количеством воды (% по массе или объему), которое поглощает бетон за некоторое время при погружении в воду (при контакте с водой).

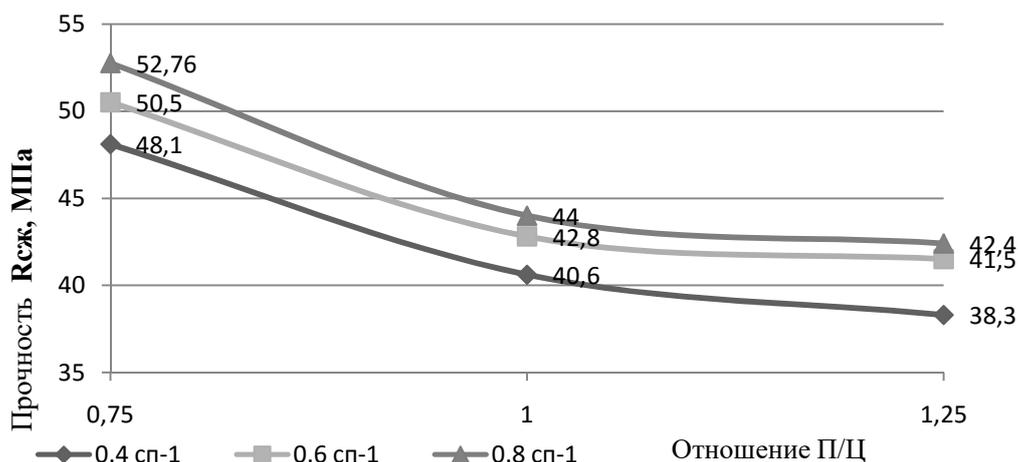


Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие от соотношения пылевидных базальтовых отходов и цемента по массе

При введении пылевидных базальтовых отходов в диапазоне П/Ц = 0.75-1.25 водопоглощение бетона увеличивается и достигает максимальных значений 3,15 % по массе и 5,9 % по объему. При увеличении количества суперпластификатора СП-1 в смеси до 0,8% от количества цемента водопоглощение бетона уменьшается до 1,8 % по массе и 3,5 % по объему (рис. 2 и 3).

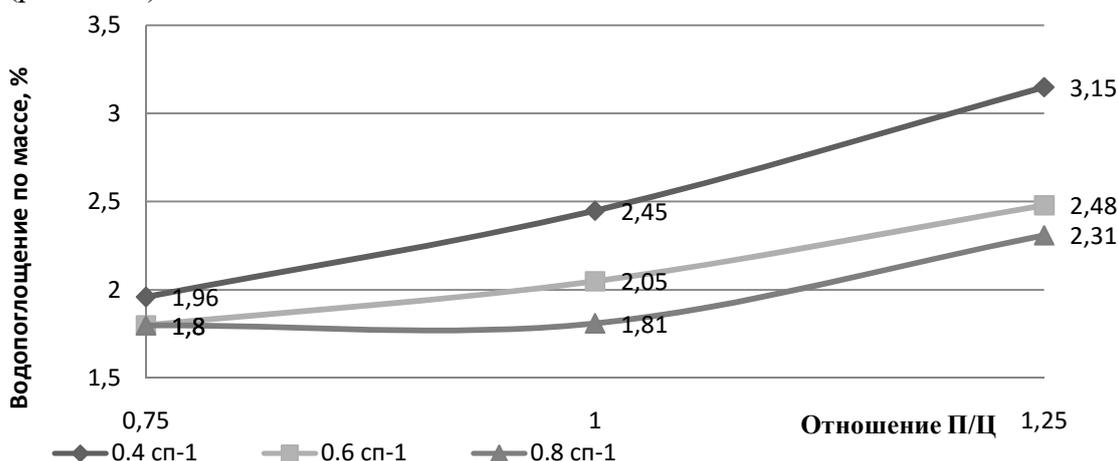


Рис. 2. Зависимость водопоглощения бетона по массе от соотношения пылевидных базальтовых отходов и количества цемента

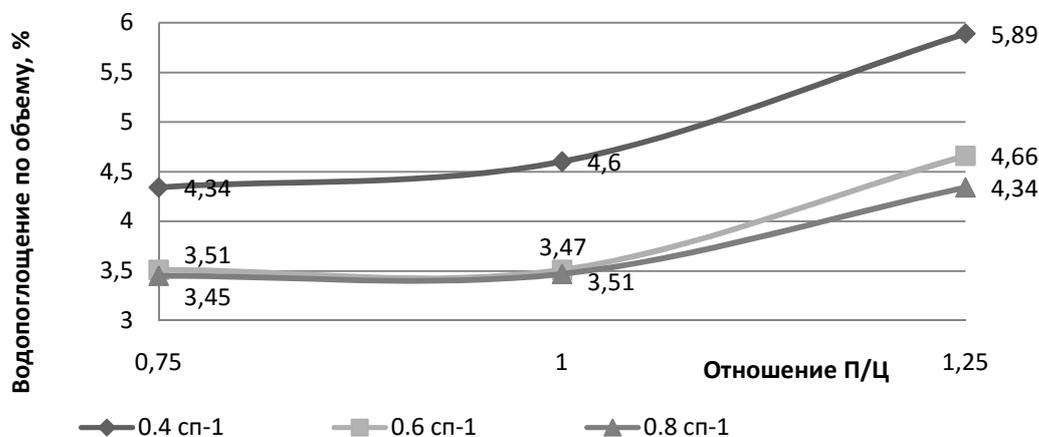


Рис. 3. Зависимость водопоглощения бетона по объему при содержании цемента и пылевидных базальтовых отходов при Ц/П 0.75-1.25

Пористость бетона в присутствии водопонизителей зависит от степени гидратации цемента и водотвердого отношения. Действующий стандарт распространяется на бетоны всех видов и устанавливает методы определения показателей пористости по результатам определения их плотности, водопоглощения и сорбционной влажности по ГОСТ 12730.1, ГОСТ 12730.3 и ГОСТ 12852.6. Соответствующие данные приведены на рис. 4.

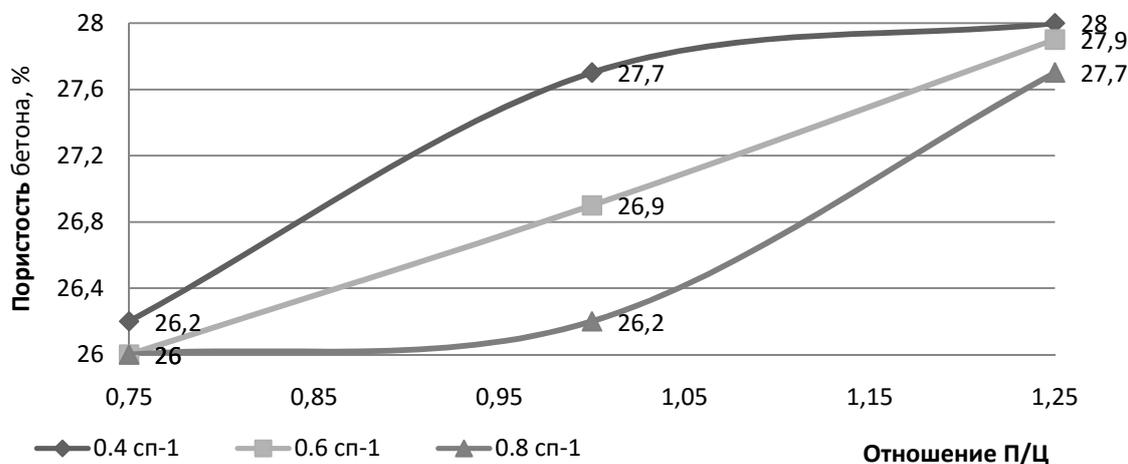


Рис. 4. Результаты вычисления пористости материала присодержании цемента и пылевидных базальтовых отходов(П/Ц 0.75-1.25)

Общая пористость бетона в серии образцов P_n в процентах определяют с погрешностью до 0,1% по формуле

$$P_n = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot 100,$$

где ρ - плотность измельченного в порошок бетона, определенная при помощи пикнометра или прибора Ле-Шателье по методике ГОСТ 8269.0, кг/м^3 ; ρ_0 - средняя плотность в сухом состоянии.

На данном этапе исследована общая пористость композиций, состоящих из портландцемента и пылевидных базальтовых отходов. В качестве переменного фактора принимали соотношения компонентов смеси: соотношение пылевидных базальтовых отходов и портландцемента П/Ц. Положительное влияние оказывает введение суперпластификатора СП-1 в смеси до 0,8 % от количества цемента, что приводит к снижению пористости и уменьшению размеров пор.

Таким образом, разработан состав связующего вещества межпоровых перегородок неавтоклавного газобетона на основе портландцемента, пылевидных базальтовых отходов, суперпластификатора СП-1, NaOH и CaCl_2 . Установлены оптимальные (по максимальному пределу прочности на сжатие и минимальному расходу цемента) соотношения компонентов: соотношение пылевидных базальтовых отходов и цемента П/Ц = 1, содержание суперпластификатора СП-1 – 0,8%.

На следующем этапе оптимизировали состав неавтоклавного газобетона и исследовали его физико-механические характеристики. Применяли двухфакторное планирование эксперимента.

В качестве переменных факторов принимали водотвердое отношение и содержание алюминиевой пудры. Уровни варьирования В/Т-отношения – 0,65; 0,69; 0,67. Содержание алюминиевой пудры варьировалось так: 550-650 г на 1 м^3 газобетона; между этими значениями одно промежуточное – 600 г на 1 м^3 . Рабочую консистенцию (густоту) раствора определяли с помощью прибора Суттарда в соответствии с требованиями ГОСТ 23789.

Оптимальные составы по физико-механическим свойствам неавтоклавногазобетона

№ серии	$R_{сж}^{7сут}$, МПа	Влажность газобетона W , %	ρ_0 , кг/м ³	Коэффициент прочности $K_{п} = R_{сж}^{7сут}/\rho_0$	Коэффициент вариации прочности V_m , %
D600	1.15	38.5	595	3.25	7.00
D500	0.95	40.6	500	3.80	2.10

Выводы: Таким образом, для получения оптимального состава неавтоклавногазобетона марки по средней плотности **D600** и **D500** выполнялся планированный эксперимент типа *B-D₁₂* для исследования физико-механических свойства бетона. При варьировании В/Т-отношения (оптимальное значение 0,65) и содержания алюминиевой пудры (оптимальное значение 550 г на 1 м³ газобетона) установлено, что предел прочности на сжатие $R_{сж} = 1.15$ МПа, а средняя плотность $\rho_0 = 595$ кг/м³ для марки **D600**. При варьировании В/Т-отношения (оптимальное значение 0,65) и содержания алюминиевой пудры (оптимальное значение 650 г на 1 м³ газобетона) установлено, что предел прочности на сжатие $R_{сж} = 0.95$ МПа, $\rho_0 = 500$ кг/м³ для марки **D500**.

Список литературы

1. Семериков И.С. Сравнительная оценка новых газообразователей для производства автоклавногазобетона // Строительные материалы. 2010. №1. С. 47–48.
2. Сажнев Н.П., Беланович С.Б., Бухта Д.П. и др. Наружные ограждающие конструкции зданий из крупноразмерных ячеисто-бетонных изделий // Строительные материалы. 2011. №3. С 12 – 18.
3. Мизюряев С.А., Мамонов А.Н., Горин В.М. и др. Структурированный высокопористой силикатнатриевый материал повышенной тепло- и термостойкости // Строительные материалы. 2011. №7. С 8 – 9.
4. Долотова Р.Г., Смирнская В.Н. Оценка активности низкокремнеземистого сырья и его пригодности в качестве заполнителя ячеистого бетона // Строительные материалы. 2008. №1. С. 40–42.
5. Павленко Н.В. Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов // Строительные материалы. 2012. №6. С.12–13.
6. Якимечко Я.Б. Неавтоклавные газобетоны с полидисперсными наполнителями на основе отходов промышленности // Строительные материалы. 2009. № 1. С. 24-26.
7. Белов В.В., Образцов И.В, Смирнов М.А. Проектирование и практические способы оптимизации составов минеральных вяжущих систем // Цемент и его применение. №6. 2011. С.107-111.

Белов Владимир Владимирович, д-р техн. наук, проф., проректор, зав. кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»

Али Рушди Ахмед Али, аспирант, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет» (rushdiahmad@mail.ru).

УДК 666.973

В.Н. Моргун

О СПОСОБАХ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ БЕТОНОВ

Выполнен анализ приемов, с помощью которых можно повышать вязкость разрушения искусственных каменных материалов. На примере фибропенобетона показано, что дисперсное армирование синтетическими волокнами позволяет повышать энергоёмкость разрушения бетонов.

Ключевые слова: фибробетон, факторы эффективности

V.N. Morgun

ABOUT WAYS TO IMPROVE THE RELIABILITY OF THE CONCRETE

The analysis of methods by which you can improve the fracture toughness of artificial stone materials. On the example of fiberfoamconcrete it is shown that the dispersed reinforcement synthetic fibers can improve the fracture energy of concrete.

Keywords: fiber concrete, efficiency factors

В исследованиях, относящихся к упрочнению материалов на основе минеральных вяжущих, в настоящее время можно выделить два основных направления. Первое - для решения этой задачи предлагается применение специальных затравок, организующих процессы твердения цементного камня и улучшающих его физико-механические показатели. По данным профессора В.В.Тимашева использование нитевидных кристаллов гидросиликатов кальция обеспечивает в бетонах повышение прочности при изгибе в 2...4 раза. Направленная кристаллизация новообразований приводит к дисперсному самоармированию цементного камня за счёт образования в его объёме ориентированных сростков кристаллогидратов, позволяющих существенно повысить качество бетона [1].

Второе направление рекомендует для улучшения эксплуатационных свойств бетона применять армирующие волокна, отличающиеся по своему составу от материала матрицы и способные в процессе работы композиционного материала воспринимать более высокие по сравнению с матрицей растягивающие напряжения [2].

Методами дисперсного армирования предусматриваются возможности получения направленной и хаотичной ориентации волокон в объёме бетона. Дисперсное армирование может осуществляться одним видом фибр или смесью разных (разной длины или разной вещественной природы). В таблице приведены свойства волокон, применяемых для дисперсного армирования бетонов литой и ячеистой структур.

Традиционным недостатком бетона, особенно ячеистого, считается низкая сопротивляемость растягивающим нагрузкам (хрупкость), в результате чего при изготовлении, транспортировании и монтаже изделий, они получают нежелательные выколы и трещины, ухудшающие эксплуатационные их свойства. Анализ литературных данных показывает, что исследования в области дисперсно армированных ячеистых бетонов заслуживают самого пристального внимания. Установлено [3], что эффективность дисперсного армирования бетонов зависит, в первую очередь, от соотношения прочностных и деформативных характеристик армирующих волокон (фибры) и бетонной матрицы. Если модуль упругости фибры существенно (в 3...10 раз) превышает модуль упругости бетона, то следует ожидать повышения механической прочности, трещиностойкости и улучшения других эксплуатационных свойств дисперсно армированного бетона.

В природе соотношение модулей костной и мышечной тканей составляет 35...100 [4] и это соотношение обеспечивает высокую работоспособность и износоустойчивость живых организмов. Если модуль упругости фибры близок к показателю модуля упругости бетона, либо несколько меньше его, то будет иметь место повышение работы разрушения материала при одновременном снижении конструкционных свойств.

Таблица

**Физико-механические свойства волокон, рекомендуемые
для дисперсного армирования материалов на основе минеральных вяжущих**

Наименование волокна	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Диаметр, мкм
Хризотил асбест	2,60	164,0	3,1	2,0...3,0	0,2...0,4
Древесное	1,50	71,0	0,9	13,0...15,0	50...2000
Целлюлозное	1,20	10,0	0,3...0,5	10,0...15,0	20...1000
Сизалевое	1,50	-	0,8	3,0	10...50
Углеродное	1,90	230,0	2,6	1,0	5...10
Стеклоанное	2,60	70,0...80,0	2,0...4,0	0,5...2,7	8...100
Стальное	7,80	200,0	0,5...2,0	0,5...3,5	5...500
Полиэтиленовое	0,95	0,3	0,0007	8,0...12,0	50...200
Полипропиленовое	0,90	5,0...7,5	0,5...0,75	6,0...9,0	20...200
Полиамидное	1,14	4,0...8,0	0,8...1,0	4,0...15,0	10...25
Арамидное	1,45	70,0...135,0	3,5...4,0	2,0...4,0	5...10

Примечание: Для сравнения – плотность цементного камня 2,3...2,5 г/см³; модуль упругости (10...45) ГПа; прочность при растяжении (0,02...0,05) ГПа; удлинение при разрыве примерно 0,02...1,0 %.

Следующим фактором, влияющим на эффективность применения фибры в бетонных материалах, является предельная растяжимость. Достаточно часто [1,2,4] рекомендуется для дисперсного армирования бетонов использовать фибру, предельная деформативность которой, больше предельной деформативности бетонной матрицы. В этом случае, при объёмной доле дисперсной арматуры более 1%, трещинообразование бетона под действием предельных нагрузок покажет, что приближается момент разрушения. Конструкции из таких композиционных материалов становятся эксплуатационно безопасными, поскольку даже при полной утрате несущей способности матрицы разделение на части в результате разрушения происходит не мгновенно, как это наблюдается в хрупких материалах, а медленно, то есть вязко [2,5,6].

Скорость распространения и размер трещин в бетоне предопределяется его структурными характеристиками, которые формируются свойствами и структурой исходных материалов, а также технологическими приёмами, обеспечивающими их взаимодействие и сплошность.

В бетоне, наряду с прочной хрупкой основой, должны содержаться упруго-вязкие включения, способные гасить энергию роста распространяющейся трещины, поскольку энергия любого нагруженного объёма преобразуется в трещину и приводит к разрушению материала. Синтетическая дисперсная арматура, являясь упруго-вязким компонентом, то есть запасом пластичности, отодвигает момент разрушения материала, а так же положительно влияет на особенности структурообразования в ходе приготовления

дисперсно армированных пеносмесей по одностадийной технологии и их структурообразовании в период твердения [7].

Оценка влияния дисперсного армирования синтетическими волокнами на деформативные свойства бетонов показала [7], что введение в бетон хаотично расположенных в нём полиамидных волокон формирует структуру, работа которой при изгибе становится формально аналогичной работе железобетона. При нагружении бетонных образцов, дисперсно армированных полиамидными волокнами, в отличие от традиционных пенобетонов, которые разрушаются хрупко, наблюдаются три характерные стадии напряженно-деформированного состояния.

Первая стадия – упругая работа материала до появления трещин в растянутой зоне бетона, когда напряжения меньше временного сопротивления бетонной матрицы растяжению и растягивающие усилия воспринимаются дисперсной арматурой и матрицей совместно. Эта стадия характеризуется прогибами, не превышающими 1/900 пролёта при коэффициенте вариации 19 %.

Ко второй стадии отнесена работа постепенного накопления трещин в растянутой зоне фибропенобетона. Объединение первичных трещин в магистральную начинается при нагрузке в 1,6...2,0 раза превышающей нагрузку первой трещины. Величина прогибов во второй стадии работы разрушения достигает 1/160 пролёта.

Третьей стадии соответствует интенсивное раскрытие магистральной трещины, связанное с тем, что напряжения в дисперсной арматуре достигли предела её текучести. Эта стадия завершается потерей несущей способности образца. Разрушение вызвано прогрессирующим ростом прогибов, величина которых достигает 1/34 пролёта. Утрата несущей способности не приводит к раздроблению сжатой зоны образцов и разделению их на отдельные куски. Величина разрушающей нагрузки в 2,5...3,0 раза превышает нагрузку, соответствующую появлению первой трещины.

При дисперсном армировании ячеистых бетонов волокнами их предельная растяжимость повышается на 9...15% [6], а прирост прочности на растяжение при изгибе, в зависимости от технологических и рецептурных особенностей, может достигать 550%.

Список литературы

1. Рыбьев И.А. Решение неотложных проблем строительно-технологических наук и производства // Известия ВУЗов. Строительство, 2002. № 6. С.35-37.
2. Талантова К.В., Михеев Н. Сталефибробетон и конструкции на его основе. Монография. СПб: Петербургский государственный университет путей сообщения, 2014. 280 с.
3. Комохов П.Г. О бетоне XXI века. В кн.: Современные проблемы строительного материаловедения: М-лы VII академических чтений РААСН, Белгород, 2001. Ч.1 С.243-249.
4. Рабинович В.Ф. Композиты на основе дисперсно армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции. Монография. М.:АСВ, 2004. 560 с.
5. Deng Fukang, 2013. Mechanical Properties and Energy-saving Effect of Polypropylene Fiber Foam Concrete. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 6(11): 2012-2017.
6. Моргун Л.В. Пенобетон. Монография. Ростов-на-Дону, РГСУ, 2012. 154 с.
7. Моргун В.Н., Смирнова П.В., Моргун Л.В. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности управления величиной усадочных деформаций в пенобетонах неавтоклавного твердения // Ж. «Строительные материалы», 2013. №4. С.96.

Моргун Владимир Николаевич, канд. техн. наук, доцент, Южный федеральный университет, академия архитектуры и искусств, кафедра инженерно-строительных дисциплин (Ростов-на-Дону)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 666.972.16

А.В. Комаричев, М.А. Гончарова, А.Н. Ивашкин, О.А. Ивашкина

ВЫБОР ДОБАВОК – КОМПЕНСАТОРОВ УСАДКИ В СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ ДЛЯ УСТРОЙСТВА НАЛИВНЫХ ПОЛОВ

Представлены результаты исследований структуры и физико-механических свойств самоуплотняющихся бетонов полученных из сухих строительных смесей для устройства наливных полов. Установлена возможность минимизации расхода дорогостоящих добавок – компенсаторов усадки за счет оптимизации состава цементной матрицы.

Ключевые слова: самоуплотняющиеся бетоны (СУБ), компенсаторы усадки, микроструктура

A.V. Komarichev, M.A. Goncharova, A.N. Ivashkin, O.A. Ivashkina

CHOICE OF SHRINKAGE COMPENSATORS FOR DRY MIXES AND SELF-LEVELING FLOORS

The results of the study of structure and physical and mechanical properties of self-compacting concrete obtained from dry mixes for self-leveling floors have been presented. The possibility of minimizing the consumption of expensive additives, shrinkage compensators, by optimizing the composition of the cement matrix has been established.

Keywords: self-compacting concrete (SCC), shrinkage compensators, microstructure

Введение. Повышение требований к качеству и долговечности строительной продукции ориентирует отраслевую науку на разработку и применение новых материалов, снижение материалоемкости строительных конструкций и трудоемкости технологических операций. Одним из уже зарекомендовавших себя и всё также перспективных направлений решения этих проблем является разработка, производство и применение сухих строительных смесей (ССС), в том числе для устройства наливных полов различного назначения.

Известно, что трудоемкость отделочных работ составляет около трети трудозатрат на возведение гражданских зданий. При этом особое внимание в составе затрат на осуществление отделочных работ уделяют именно полам, поскольку именно качество полов определяет не только эстетический, но и функциональный комфорт помещения. Поэтому в последние годы широкое распространение получили самовыравнивающиеся или самонивелирующиеся составы для устройства различных стяжек и оснований полов. К наливному полу предъявляются жесткие требования по минимизации усадочных деформаций и увеличению адгезии к основанию. Смесью должна обеспечивать высокую текучесть и достаточную жизнеспособность в процессе устройства наливного пола. Все вышеперечисленные требования могут быть обеспечены только за счет введения комплекса эффективных функциональных добавок. Поэтому рецептуры смесей для устройства наливных полов включает в себя до 11 составляющих.

Усадка в цементном камне и сопутствующие ей негативные последствия изучены уже достаточно давно, при этом совершенствование методов ее минимизации за счет введения модифицирующих добавок является актуальной научной задачей.

Теоретическая часть. Известно, что при твердении бетона усадка бывает двух видов:

- контракционная усадка – развивается вследствие химических реакций, происходящих в бетоне при взаимодействии воды и минералов цемента. При этом гидраты, образующиеся в ходе химического взаимодействия, имеют меньший объем, чем исходные материалы.

Надо отметить, что контракционная усадка почти не отражается на объеме изделий из бетона, а приводит к возрастанию пористости бетона. Степень такой усадки напрямую зависит от минерального состава и степени гидратации цемента [1].

- влажностная усадка – связана с высыханием бетона и превышает контракционную в 5-10 раз. Влажностная усадка бетона проходит в две стадии: пластическую (первичную), и гидравлическую, развивающуюся по мере высыхания и твердения бетона. Пластическая усадка бетона интенсивно развивается в период от 30 минут до 1,5 часов после укладки бетона и связана с впитыванием воды опалубкой, основанием, выделением её из бетонной смеси, а также испарением. На величину пластической усадки влияет целый ряд факторов: количество воды в бетоне, площадь открытой поверхности бетонируемой конструкции, степень армирования. В условиях жаркого климата, когда бетон не получает необходимого влажностного ухода, пластическая усадка может привести к образованию трещин.

После схватывания бетона идут процессы его твердения, которые сопровождаются гидравлической усадкой, которая наибольшим образом влияет на поведении бетона. По мере испарения воды, потери её из межкристаллических пространств, происходит уменьшение объема цементного камня во всех слоях бетона, что создает внутренние напряжения, которые наиболее выражены при неравномерном высыхании бетона. Это может стать причиной трещин, снижения непроницаемости, морозостойкости и даже прочности бетона.

Усадка бетона при твердении обычно составляет от 0,2 до 0,5 мм/м, общая усадка цементного камня от 3 до 5 мм/м.

Во время эксплуатации бетона также подвергается усадке, которая происходит под влиянием карбонизации атмосферным углекислым газом и перепадов температур. Понижение температуры приводит к усадке бетона. Изменение длины изделий могут достигать до 5 мм/м в летний и зимний периоды. Это приводит к возникновению в массивных конструкциях трещин, увеличивающихся со временем.

Существуют два пути снижения усадки при твердении:

- применение специальных безусадочных и расширяющихся цементов;
- ограничение расхода цемента в бетоне и растворе.

Первый путь устранения отрицательных последствий усадки состоит в применении в качестве вяжущего безусадочного (БЦ) или расширяющегося цементов (РЦ), состоящих из портландцемента и расширяющего компонента. Бетон на этих цементах характеризуется рядом отличительных особенностей, а именно компенсацией усадки или нормируемым расширением. В связи с этим бетоны подразделяются на расширяющиеся (напрягающие) - с расчетной величиной расширения (самонапряжения) и бетоны с компенсированной усадкой. В настоящее время для решения проблемы получения бетонов с компенсированной усадкой, помимо расширяющихся цементов, состоящих из портландцемента и расширяющих добавок, используют отдельно расширяющие компоненты (органические добавки). Эти компоненты следует добавлять к портландцементу в очень небольшом количестве (0,5-2%). Для получения бетона таким способом требуются высокая культура производства и особо точное дозирующее оборудование. В России в настоящее время для повышения эксплуатационных характеристик бетонов широко используют минеральные добавки [5]. Среди них особое место должны занимать расширяющие добавки, введение которых в бетон на портландцементе позволяет обеспечить наряду с высокой прочностью низкую проницаемость, повышенные значения растяжения при изгибе, пониженные величины усадочных деформаций. Введение расширяющих добавок в бетонную смесь на портландцементе вызывает расширение цементного камня. При ограничении деформаций расширения в бетоне развивается самоупрежение. Изучение процесса гидратации цементов на расширяющих добавках и бетонов на их основе показало, что скорость образования

продуктов гидратации, вызывающих расширение в системе и рост прочности, во многом зависит от вида, активности и количества расширяющей добавки.

Второй путь устранения усадочных деформаций реализуется за счет применения эффективных пластификаторов и тонкодисперсных наполнителей. Известно, что в большинстве случаев перерасход цемента, абсолютно не обоснован прочностными показателями и необходим только для обеспечения удобоукладываемости и реологии, легко компенсируется пластификаторами и наполнителями. Введение в состав вяжущего ультрадисперсных частиц микрокремнезема, каменной муки и пластификатора приводит к изменению структуры цементного камня в сторону формирования преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция большей дисперсности, а также к формированию пор меньшего размера.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований в качестве вяжущего использовался портландцемент М500Д0 производства ОАО «Липецкцемент». В качестве заполнителя использовали песок Мкр 2,45 по ГОСТ 8736 Сенцовского карьера Липецкой области и гранитный отсев фракции 0-5 мм производства ОАО "Павловскгранит". Дисперсные наполнители: молотый известняк ОАО «Доломит» г. Данков и микрокремнезем МК-85 ОАО «НЛМК». Для увеличения прочности при изгибе для всех исследуемых составов применялась армирующая добавка полипропиленового волокна длиной 3 мм в количестве 0,05% от массы цемента. В качестве расширяющегося компонента были использованы добавки Denka CSA и Metolat P860 в количестве 3 % от массы цемента.

Анализ результатов работ, проводимых различными авторами в данном направлении показал, что для самоуплотняющихся бетонов на основе сухих строительных смесей, наиболее эффективно применять современные гиперпластификаторы на основе поликарбоксилатов. В исследуемых составах применялся гиперпластификатор Melflux 5581 в количестве 0,3 % от массы цемента.

Оценка изменения структуры растворной матрицы, а также определение усадочных микротрещин, как правило развивающихся преимущественно на границе раздела фаз цементный камень - заполнитель определялось растровой электронной микроскопией на оборудовании серии Vega 3.

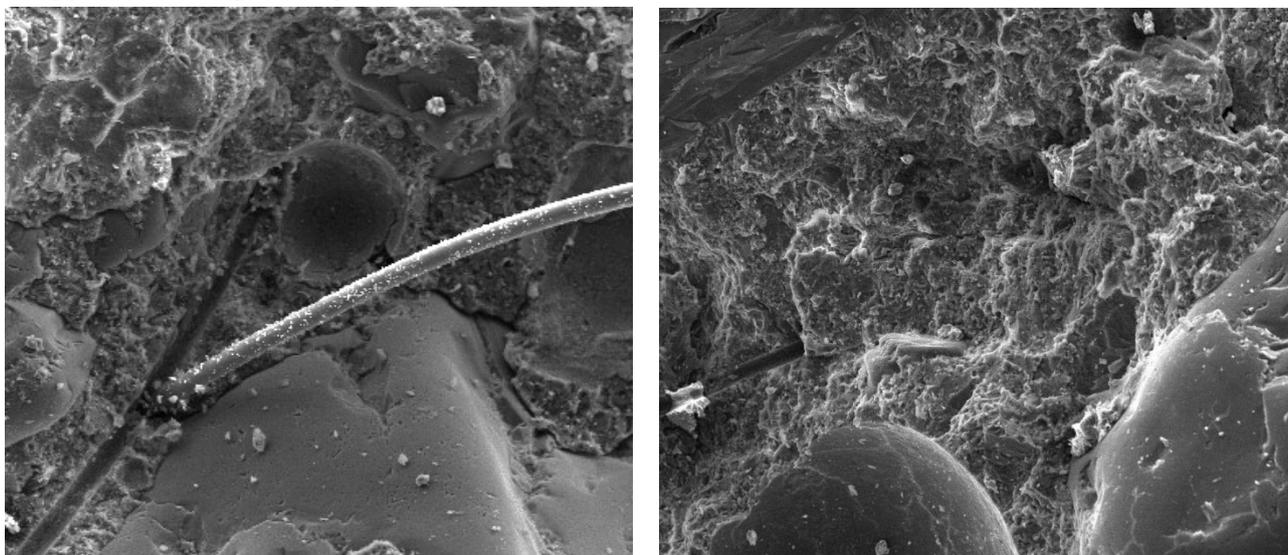


Рис. 1. Усадочные трещины на границе раздела фаз цементная матрица – заполнитель состава №1 (слева); более дисперсная структура цементного камня и отсутствие усадочных трещин состава № 6 (справа). Увеличение $\times 150$.

Оценка компенсации усадки определялась по наличию, количеству и ширине усадочных трещин в опытных образцах – плитах, размерами 500×500 мм, толщиной 15 мм изготавливаемых в опалубке из ламинированной фанеры. Образцы уплотнялись без вибрирования и выравнивания поверхности. Твердели при температуре +20 ° и влажности

воздуха 70-80% без защиты открытой поверхности от испарения влаги. Такой способ испытания позволяет наиболее точно определить пригодность смеси для устройства самовыравнивающихся покрытий. Результаты испытания образцов приведены в таблице.

Таблица

Анализ образования усадочных трещин на контрольных образцах

№ состава	Вид добавки	Наличие трещин
1	Melflux 5581	Многочисленные трещины с шириной раскрытия до 0,2 мм
2	Melflux 5581, молотый известняк, микрокремнезем	Диагональные трещины с шириной раскрытия до 0,2 мм
3	Melflux 5581, молотый известняк	Трещина в форме дуги по центру плиты, ширина раскрытия 0,2 мм
4	Melflux 5581, Denka CSA	Трещины с шириной раскрытия до 0,1 мм образовались после 14 суток твердения
5	Melflux 5581, Metolat P860	Трещины не наблюдаются
6	Melflux 5581, молотый известняк, микрокремнезем, Denka CSA	Трещины не наблюдаются
7	Melflux 5581, молотый известняк, микрокремнезем, Metolat P860	Трещины не наблюдаются

Заключение. Представленные результаты, а также подход к определению усадки как на уровне цементной матрицы, так и на макроуровне с выявлением трещин на натуральных образцах позволяют уточнить выбор добавки – компенсатора усадки сухих строительных смесей для устройства наливных полов различного назначения. Установлена возможность регулирования микроструктуры цементного камня путем формирования новообразований большей дисперсности, а также пор меньшего размера одновременно со снижением усадочных трещин на границе раздела фаз цементный камень – заполнитель. Полученные результаты исследований позволяют наметить перспективу дальнейших работ по подбору и оптимизации составов сухих строительных смесей для устройства наливных полов различного назначения. Основной задачей при этом является создание эффективных материалов для решения задач строительной индустрии, а также максимальное снижение себестоимости за счет применения местных сырьевых материалов и повышения технологичности производства.

Список литературы

1. Дегтев Ю.В. Самоуплотняющиеся бетоны на композиционных вяжущих для малых архитектурных форм. - Диссертация на соиск. уч. ст. к.т.н. – Белгород, 2015. — 218 с.
2. Чернышов Е.М., Славчева Г.С. Физико-химическая природа взаимосвязи свойств строительных материалов с их влажностным состоянием. - Academia. Архитектура и строительство. №1, 2008. — С. 87–92.
3. Демьянова В.С., Кузнецов Ю.С., Баженов О.М. и др. К вопросу оценки усадки и усадочной трещиностойкости цементного бетона, модифицированного ультрадисперсными наполнителями // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. науч. трудов междунар. научно-технической конференции. – Пенза: ПДНТП, 2004. — С. 10–13.
4. Перцев В.Т. Управление процессами раннего структурообразования бетонов. - Диссертация на соиск. уч. ст. д.т.н. – Воронеж, Т.1, 2001. — 433 с.
5. Титов М.Ю. Бетоны с компенсированной усадкой на расширяющих добавках. - Диссертация на соиск. уч. ст. к.т.н. – Москва, 2012. — 181 с.

6. Гончарова М.А., Корнеев А.Д., Карасева О.В. и др. Повышение активности вяжущих композиций на основе конвертерных шлаков. - Вестник ЦТО РААСН. Выпуск 14: сб. науч. ст. – Липецк: изд-во ЛГТУ, 2015. – С. 238 – 244.

7. Гончарова М.А., Проскурякова А.О., Ивашкин А.Н. и др. Технология и свойства высокопрочного архитектурного бетона для тонкостенных изделий - Вестник ЦТО РААСН. Выпуск 14: сб. науч. ст. – Липецк: изд-во ЛГТУ, 2015. – С. 251 – 255.

8. Гончарова М.А., Ивашкин А.Н., Каширская О.А. Методы оценки реологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей - Современные строительные материалы, технологии и конструкции: мат-лы междунаро. Научно-практ. конф. Посв. 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. Акад. М.Д. Миллионщикова, том 1. – Грозный, 2015. - С. 334-340.

9. Гончарова М.А., Бочарников А.С., Комаричев А.В. Композиционные материалы на основе цементно-водных активированных систем для инъекционного уплотнения бетона ограждающих конструкций - Строительные материалы. – 2015. - № 5. – С. 31-35.

Гончарова Маргарита Александровна – д.т.н., проф. кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета.

E-mail: magonchrova777@yandex.ru Тел. 8 (474) 2-32-80-83

Ивашкин Александр Николаевич – аспирант кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета. E-mail: airpaint@mail.ru

Тел. 89046942630

Ивашкина Оксана Александровна - аспирант кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета. E-mail: oksanamunk@yandex.ru

Тел. 89046873445

Комаричев Артём Викторович - аспирант кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета. E-mail: econcretelip@gmail.com

Тел. 89158504818

УДК 691.54:666.971.16

Г.Ю. Вострикова, О.В. Тимошинов, А.Г. Востриков, А.И. Галактионов

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ

В работе была получена водная эмульсия на основе вторичного сырья из полиметилметакрилата (ПММА) и стабилизирована анионным ПАВ, которая затем использовалась в качестве модифицирующей добавки в песчано-цементных системах. Были изучены физико-механические свойства цементных композиций, модифицированных водной эмульсией водорастворимого полимера различными способами. На основании полученных данных можно отметить, что водная эмульсия повысила стойкость и эксплуатационные свойства цементных композиций, по сравнению с песчано-цементными системами, приготовленными без модификатора.

Ключевые слова: водная эмульсия, водорастворимый полимер, полиметилметакрилат (ПММА), модификатор, цементные композиции.

G.Y. Vostrikova, O.V. Timoshinov, A.G. Vostrikov, A.I. Galaktionov

INFLUENCE OF POLYMER ADDITIVES ON THE CEMENT COMPOSITION PROPERTIES AND METHODS OF INSERTION

In this work the aqueous emulsion based on recycled raw materials of polymethylmethacrylate (PMMA) and stabilized with an anionic surfactant, which was later used as a builder in a sand-cement systems, has been obtained. The physical and mechanical properties of the cement compositions, modified with the aqueous emulsion of water-soluble polymer in various methods, have been studied. Based on obtained data, it can be concluded that the aqueous emulsion increases stability and operating characteristics of cement compositions, in comparison with sand-cement systems prepared without the modifier.

Keywords: aqueous emulsion, water-soluble polymer, polymethylmethacrylate (PMMA), modifier, cement compositions.

В настоящее время ключевое место отводится пропитывающим составам (модификаторам) полученных из доступного и недорогого сырья, которые могли бы с успехом быть применены для улучшения свойств различных строительных материалов [1-2]. Ускорение темпов строительства и требования к качеству и долговечности возводимых конструкций во многом предопределяет присутствие на рынке современных цементов с минеральными добавками. Область применения цементов с минеральными добавками в зависимости от физико-технических свойств распространяется на строительно-монтажные, ремонтно-восстановительные, отделочные и специальные работы. Это связано, как с физическим эффектом, который проявляется в том, что частицы минеральных добавок могут улучшать гранулометрический состав цемента, структуру цементного камня в растворе и бетоне, так и с реакциями активных гидравлических составляющих [3]. Компонентами, способными регулировать в широких пределах свойства цементных композиционных материалов, являются модифицирующие добавки и минеральные наполнители. Сегодня, когда на смену устаревшим технологиям в производстве бетонов и растворов приходят новые технологии, роль модифицирующих добавок особенно возрастает.

В последние годы в качестве модифицирующей добавки бурно используется в строительстве, сантехнике, торговом оборудовании, транспорте, авиастроении и приборостроении полиметилметакрилат (ПММА).

Такой выбор можно объяснить тем, что ПММА отличается от других полимеров доступной сырьевой базой и широкими возможностями модификации структуры и свойств.

В строительстве для бетонирования полов и конструкций, возведения кирпичных сооружений, выполнения кладочных работ, заполнения трещин, заделки выбоин, обработки швов применяются цементно-песчаные смеси (ЦПС). Современная альтернатива простой ЦПС – высокотехнологичная цементно-песчаная смесь, включающая ту или иную пластифицирующую добавку, особым образом влияющую на ее свойства. Используя химические модификаторы, производители цементно-песчаных смесей добиваются идеального соответствия смеси конкретным условиям применения: увеличивают износостойкость, адгезию, водонепроницаемость, и другие важные характеристики [4-5].

На основании вышесказанного возникла идея ввести в ЦПС предназначенную для отделки внутренних и наружных работ полиметилметакрилат в качестве добавки, которая бы позволила повысить стойкость и эксплуатационные свойства цементного раствора. Однако, необходимо понимать, что ЦПС для данных целей готовят непосредственно перед выработкой раствора, поэтому возникла еще одна задача – перевести ПММА из твердой фазы в жидкую без энергетических затрат и без образования мономера. Известно, что в отличие от полимера, мономер ММА – это опасное, токсичное вещество, поэтому его получают в специальных закрытых реакторах при высокой температуре.

Решением поставленной задачи стало получение водной эмульсии на основе ПММА, стабилизированной анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ). Водную эмульсию с массовой долей ПММА в растворе 0,04 приняли за модификатор, который затем различными способами вводили в цементные образцы.

В данной работе представлены два способа введения модификатора в цементные образцы, каждый из которых по определенным критериям является актуальным.

В первом методе - опираясь на ГОСТ, были приготовлены модифицированные цементные композиции. Модификатор вводили непосредственно в ЦПС по отношению к цементу в массовых частях как 1:0,25. Готовый раствор формовали в специальных строительных формах, по 3 образца, размером 2x2 см². Время выдержки было выбрано 7 суток. Затем, готовые образцы помещались под гидравлический пресс универсальной напольной электромеханической испытательной системы Инстрон модель 5982, 100 кН для определения предела прочности при сжатии.

Предел прочности при сжатии образцов определялся специальной программой, которой снабжена напольная электромеханическая испытательная система. Для сравнения был отдельно приготовлен образец без модификатора (холостая проба). Полученные результаты представлены в табл.1.

Таблица 1

ЦПС и цементных композиций в присутствии модификатора

Цементно-песчаная система	Напряжение при сжатии, МПа	Деформация при сжатии, %
без модификатора	1,4	1,4
с модификатором	3,7	2,0

Кривые указывают на то, что модифицированные цементные композиции низкомолекулярной водной эмульсией ПММА оказались прочнее холостой пробы ~ в 2 - 2,5 раза. Эти данные позволяют судить о том, что данный модификатор, возможно, может быть использован в строительстве для получения различных цементных растворов [6].

Во втором методе - изначально использовалась простая цементно-песчаная смесь, состоящая из цемента и песка в массовых частях как 1:3. По мере необходимости ЦПС затворялась водой в необходимом объеме. Готовый раствор формовали в специальных строительных формах, 12 образцов, размером 2x2 см². Время выдержки было 7 суток, после чего все образцы были разделены на 4 группы, в каждой из которой по три исследуемых образца. Затем образцы каждой группы помещались в модификатор на основе ПММА на разное время (4, 5, 6, 7 суток) для полной насыщаемости образцов модификатором. Время высушивания для первых образцов каждой группы было 7 суток, после чего у них

определялся предел прочности при сжатии на универсальной напольной электромеханической испытательной системе. Полученные данные были обработаны и лучшие представлены в табл.2.

Таблица 2

Зависимость напряжения и деформации при сжатии от времени выдержки ЦПС в модификаторе

Время насыщаемости модификатором, сутки	Напряжение при сжатии, МПа	Деформация при сжатии, %
5	14,0	2,00
6	11,5	2,40
7	12,0	3,25

Анализируя полученные данные, отметим, что во всех образцах независимо от времени насыщения модификатором возросла прочность от 3 до 4 раз по сравнению с образцами, полученными первым методом. Наибольшей прочностью обладают цементные образцы, выдержанные в модификаторе 5 суток. Возможно, это то, время, за которое все пустоты ЦПС полностью заполняются низкомолекулярным модификатором, а дальнейшее пребывание образцов в модификаторе, вероятно, приводит к частичному его вымыванию.

В заключении отметим, что введение модификатора, полученного на основе ПММА, является перспективным направлением, с одной стороны позволяет использовать вторичное сырье, что ведет к удешевлению продукта, а с другой стороны, водная эмульсия повышает стойкость и эксплуатационные свойства цементных композиций, по сравнению с песчано-цементными системами, приготовленными без модификатора. Все вышесказанное позволяет рекомендовать данные добавки использовать в строительных цементных растворах.

Список литературы

1. Вавренюк С.В. Отделочные композиции на основе местного сырья и отходов. / Развитие технологии и повышение качества строительных материалов. Сбор. трудов всесоюз. научн.-техн. конф. Киев, 1988, С. 15-17.
2. Рабинович, Ф. Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции [Текст] . - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: АСВ, 2004. 559 с.
3. Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренко А.И., Востриков А.Г., Филимонова О.Н. Защитная обработка древесины нефтеполимерной смолой модифицированной вторичным полиметилметакрилатом. / Наука и образование в XXI веке. Сбор. научных трудов по материалам. Международной научн.-практ. конф. Тамбов, 2013, С. 97-98
4. Вострикова Г.Ю., Тимошинов О.В. Цементные композиции на основе модифицированного ПАВ. / Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов. Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием. Казань, 2013. С.50-52
5. Бобров Д.В., Плыгин Д.А., Иванов В.И. Изучение свойств пропиточных материалов на основе водной дисперсии ПВА. / Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Студент и наука. Воронеж, 2012, выпуск №8, С. 11-15
6. Востриков А.Г., Тимошинов О.В., Галактионов А.И. Влияние ПММА на свойства цементных композиций. / Научный вестник воронежского ГАСУ. Серия: Студент и наука. Воронеж, 2014, выпуск № 7, С. 59-63.

Вострикова Галина Юрьевна – к.х.н., доц. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vostr76-08@live.ru. Тел. 8 (473) 2-71-76-17,

Тимошинов Олег Владиславович – студент 541 группы ДТИ Воронежского ГАСУ,

Востриков Александр Геннадьевич – студент 531 группы ДТИ Воронежского ГАСУ,

Галактионов Андрей Игоревич – студент 541 группы ДТИ Воронежского ГАСУ.

УДК 666.9.017

Е.И. Шмитько, Н.А. Верлина

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ НА ГРАНИЦЕ ФАЗ И ВЛАЖНОСТНАЯ УСАДКА БЕТОНА

В статье рассмотрена возможность расчета количественных значений напряжений возникающих в бетоне при влажностной усадке. Для этого предложена капиллярная модель оценки напряжений на основе формулы Лапласа и закономерностей проявления пленочных и капиллярных сил в системе.

Ключевые слова: капиллярные силы, влажностная усадка, внутренние напряжения, пленочные силы, пористость.

E.I. Shmitko, N.A. Verlina

SURFACE FORCES AND INTERFACIAL HUMIDITY SHRINKAGE

The article considers the possibility of calculating the numerical values of stresses occurring in the concrete during humid shrinkage. For this proposed capillary stress evaluation model based on the formula of Laplace and regularities of manifestation of film and capillary forces in the system.

Keywords: capillary forces humid shrinkage, internal stress, film strength, porosity.

Теоретические и практические разработки физической и коллоидной химии все в большей мере используются строителями-материаловедами для решения сложных практических задач. Одной из таких задач является задача напряженного состояния бетона как следствия его влажностной усадки при высыхании.

Влажностная усадка, вызывающая трещины в бетонных и железобетонных конструкциях, является предметом изучения ведущих ученых многих поколений. И следует признать, что в этом вопросе достигнуты значительные успехи: глубоко раскрыта сущность процесса усадки, ее связь с составом и структурными характеристиками бетона, кинетикой твердения и др. Но тем не менее выйти на количественные оценки возникающих в бетоне напряжений пока не удалось.

В настоящей статье представлено одно из направлений такой оценки.

В качестве исходной предпосылки для количественной оценки возникающих напряжений мы приняли величину капиллярного давления в порах бетона, которое согласно предложению Лапласа [1] определяется как

$$P_{\kappa} = - \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{r_{\kappa}} \quad (1)$$

где r_{κ} – эквивалентный радиус капилляра;

$\sigma_{\text{ж-г}}$ – поверхностное натяжение на границе «жидкость-газ»;

Θ – угол смачивания твердой фазы жидкостью.

Однако, применимость этой формулы для всего интервала влажности, вызывающей усадку, вызывает некоторые сомнения. Они вызваны, прежде всего, тем, что не вся вода, содержащаяся в поровой структуре, является строго капиллярной: часть воды находится в поверхностно-пленочном состоянии

По А.В. Лыкову [2] поверхностно-пленочная вода составляет 0,24 от объема пор и, следовательно, если влажность пор опускается до этой величины и ниже, то капиллярный эффект как бы исчезает.

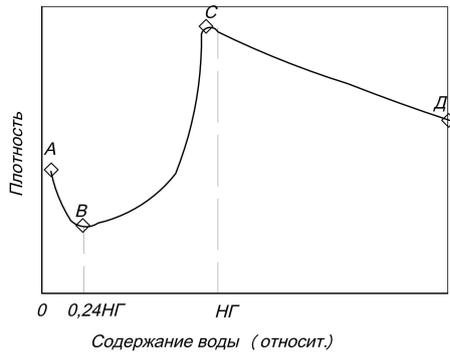


Рис. 1. Изменение плотности цементно-водной дисперсии в зависимости от содержания воды

Численный показатель 0,24 подтвержден и нашими исследованиями [3]. Мы анализировали закономерности проявления пленочных расклинивающих и капиллярных стягивающих сил при увлажнении дисперсно-зернистых материалов. На рис. 1 в качестве примера представлена так называемая «кривая плотности» цемента, отражающая зависимость процесса самоуплотнения системы «цемент-вода» от содержания воды. В качестве выходной характеристики выступал показатель плотности системы. Кривая плотности включает два участка: нисходящей плотности (АВ и CD) и восходящей плотности (BC). Нисходящий участок АВ мы связываем с размещением первых

порций воды на зернах цемента пленочно с проявлением пленочного расклинивающего эффекта [4], который и вызывает разуплотнение системы. Но при достижении влажности, соответствующей точке В, расклинивающий эффект уступает капиллярному и в дальнейшем за счет действия капиллярных стягивающих сил происходит самоуплотнение системы (участок ВС). На этом участке влажности точка С является особой – она соответствует переходу трехфазной системы (твердое-жидкость-газ) в двухфазную (твердое-жидкость). При этом из баланса внутренних сил выключается главная сила – сила поверхностного натяжения на границе «жидкость-газ» и система теряет способность к самоуплотнению так как она становится полностью оводненной и, соответственно, в рассматриваемой проблеме не может привлекать особого внимания.

Внимание должно быть обращено на остаток влажности ниже $0,24 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Как следует из глубокого обобщения многочисленных трудов по рассматриваемой проблеме, выполненного Е.М. Чернышовым [5], в этом диапазоне влажности усадка может являться следствием удаления капиллярно-конденсированной (пленочной) воды, межслоевой, межкристаллитной и даже внутрикристаллитной воды.

На наш же взгляд здесь замечательным является и то, что в рассматриваемой проблеме интенсивность удаления любого вида воды нормируется давлением водяных паров в объеме поры, величина которого и описывается формулой Лапласа (1), первоначально полученной для газового пузыря. И здесь мы должны подойти к пониманию того, что нормирующими факторами величины внутрипорового давления и напряжения усадки является величина поверхностного натяжения на границе жидкость – газ и геометрические размеры пор. Исходя из этого теоретического посыла мы пришли к выводу о том, что формула капиллярного давления Лапласа может быть использована во всем диапазоне влажности. Дальнейшие материалы этой статьи направлены на подтверждение выдвинутой гипотезы.

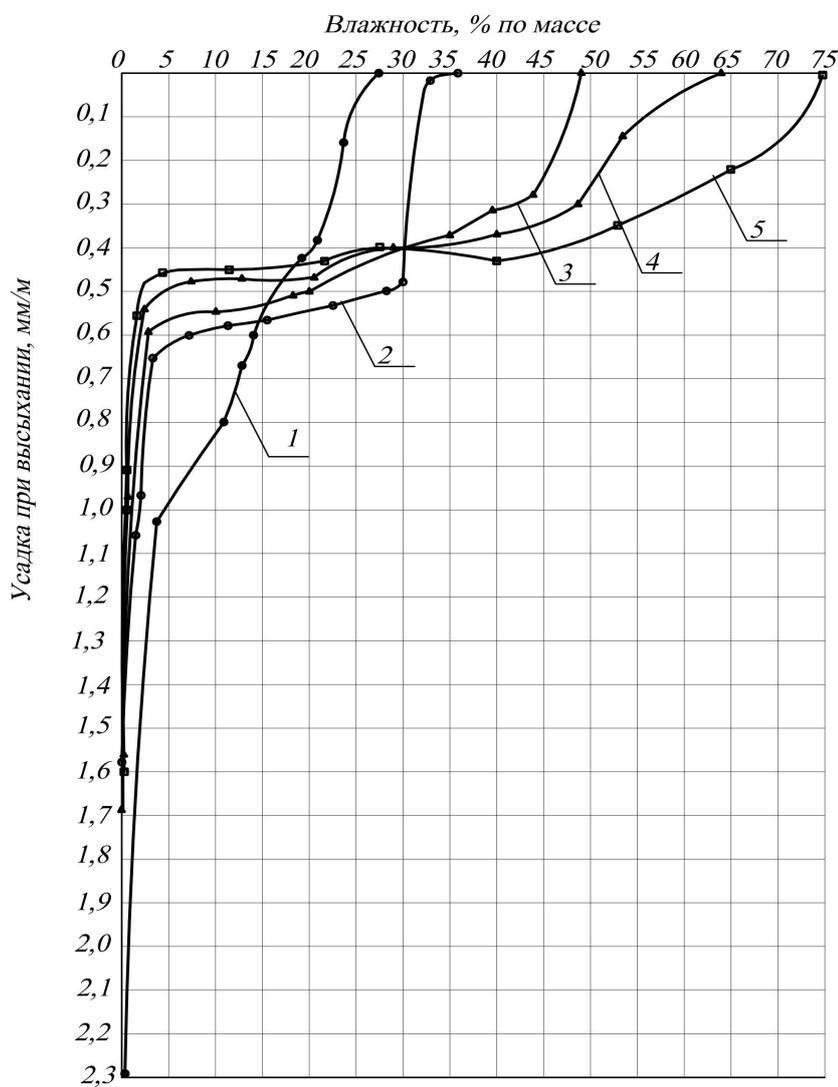
В качестве исходной информации нам потребовались кривые влажностной усадки бетона и распределение в нем пор по размерам. Но ни у кого не вызывает сомнений то факт, что для каждого вида бетона, его состава, продолжительности твердения эти характеристики будут своими. И в этом состоит сложность исследования, так как, например, для цементного бетона даже одного состава на протяжении опытов по измерению влажностной усадки структурные характеристики не остаются постоянными. Поэтому для наших исследований в качестве исходной информации мы остановились на результатах, полученных на силикатном микробетоне автоклавного твердения, в котором отсутствуют искажающие картину усадки макровключения и структурные изменения, которые на протяжении измерений остаются неизменными. Такие данные мы позаимствовали из докторской диссертации Е.М. Чернышова [5].

Структурные характеристики микробетона представлены в табл. 1, а кинетика влажностной усадки – на рис. 2.

Таблица 1

Параметры структуры образцов микробетона [5]

№№ серии образцов	В/Т	Общее содержание пор, м ³ /м ³	Распределение пор по крупности, %			
			менее 10 нм	10-25 нм	24-100 нм	более 100 нм
1	0,2	0,33	44	32	11	13
2	0,4	0,43	18	66	11	5
3	0,6	0,52	10	58	25	7
4	0,8	0,60	4	16	74	6
5	1,0	0,65	3	30	58	9



Цифровые обозначения соответствуют номерам серий образцов в табл. 1.

Рис. 2. Развитие усадки образцов силикатного микробетона (по данным Е.М. Чернышова [5])

Представленные результаты составляют ценную информационную базу для структурного подхода к рассмотрению механизмов влажностной усадки, но в тоже время они

не позволяют получить необходимые точные соотношения. Поэтому нам представилось целесообразным еще больше усилить информативность этих данных.

Мы выполнили некоторые преобразования исходной информации по влажности и пористости микробетона.

Преобразования коснулись прежде всего способов представления величин пористости и влажности бетона. При построении интегральной кривой пористости содержание объемов пор по группам крупности представлено не в процентах (как у авторов), а в абсолютных значениях объемов пор в единице объема микробетона; при построении кривой усадки значения влажности бетона по массе пересчитаны в объемные значения (относительно объема пор) по формуле:

$$W_{об} = \frac{(1 - V_n) \cdot \rho_m \cdot W\%}{\rho_e \cdot 100}, \quad (2)$$

где $W_{об}$ – доля объема воды в объеме пор;

$W\%$ – влажность бетона в %;

ρ_m – плотность твердой фазы;

ρ_e – плотность воды.

Таким образом, шкала влажности численно совпала со шкалой пористости, при этом начальное максимальное значение влажности (влажность насыщения) численно совпало со значением общей пористости, а текущие значения влажности микробетона характеризуют степень заполнения их объема водой.

В результате выполненных преобразований стало возможным представить на общем координатном поле кривые усадки и интегральные кривые пористости (рис. 3). Это позволило любой точке на кривой усадки поставить в соответствие не только влажностное состояние бетона, но и получить представление о том, какие поры "работают" на соответствующем этапе обезвоживания бетона, какой связи вода уходит из пор.

Такие данные можно получить, если от заданной точки на кривой влажностной усадки (см. рис. 3) провести вертикаль до пересечения с интегральной кривой пористости. Точка пересечения и будет соответствовать радиусу пор, «ответственному» за напряженное состояние бетона при отмеченной влажности.

По существу полученных соотношений между кривыми влажностной усадки и пористости можно отметить следующее. Подтвердилось полное соответствие между усадкой бетона и распределением пор по радиусу, в том числе подтвердилось принятое рядом исследователей разделение кривой усадки на три характерные участка с достаточно выраженными границами между ними. Если эти границы оценивать радиусом пор, то первому участку соответствуют поры с $r > 25$ нм, второму - с $10 \text{ нм} < r < 25$ нм, третьему - с $r < 10$ нм.

Дальнейшее внимательное "прочтение" рис. 3 дает основание для следующих замечаний, существенно дополняющих существующие представления о влажностной усадке.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что так называемые макрокапилляры с $r > 100$ нм (верхний предел шкалы радиусов пор на рис. 3 мы условно ограничили значением $r = 10000$ нм) в отличие от сложившихся представлений вносят заметный вклад в капиллярную усадку, например, для микробетона с В/Т - 0,2 она составила 0,08 мм/м, а для микробетона с В/Т = 1,0 - 0,19 мм/м, что составляет 10 и 40 % от полной капиллярной усадки; в свою очередь значение $r = 100$ нм нельзя считать ни особым, ни граничным, так как в окрестностях этого значения кривая усадки сохраняет свою монотонность. Поэтому верхняя граница капиллярных пор должна быть расширена до 1000 нм или даже до 10000 нм, что существенно увеличит точность расчетов.

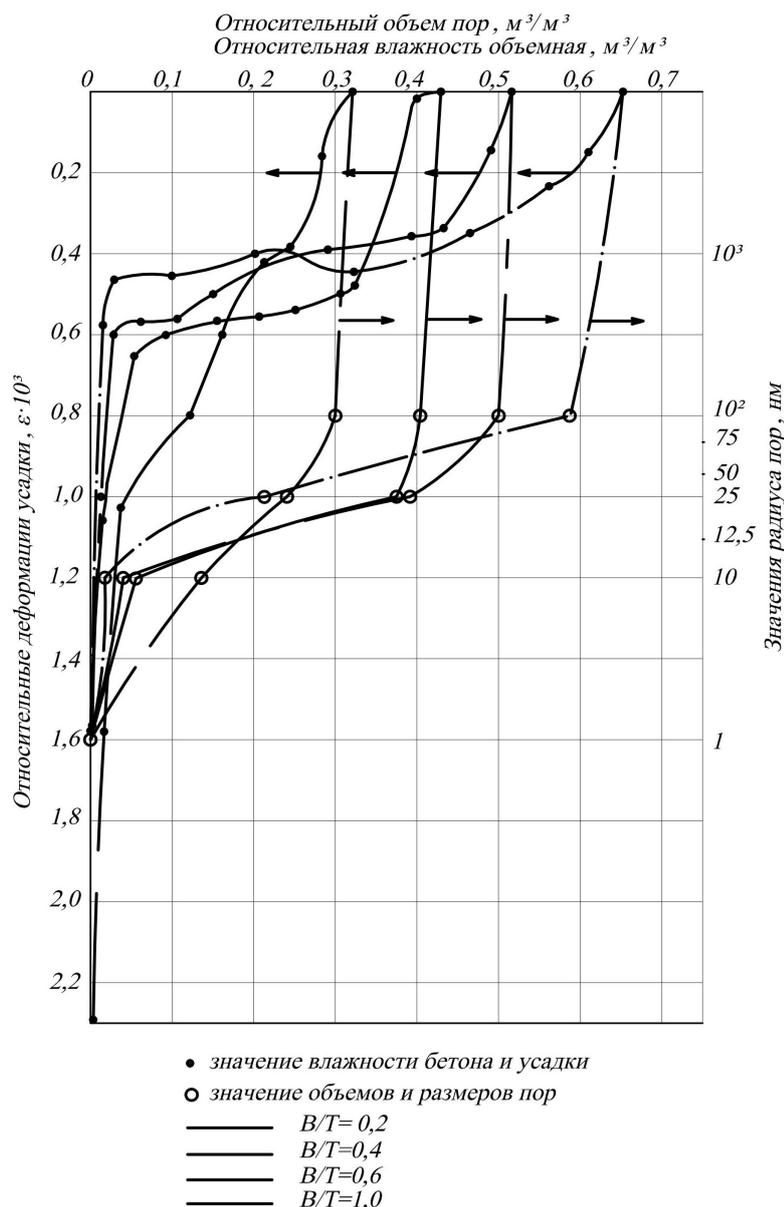


Рис. 3. Развитие усадки образцов силикатного микробетона при высыхании

Нижняя граница первого круто нисходящего участка кривой усадки достаточно устойчиво коррелирует со значением $r = 25$ нм. Согласно сложившимся представлениям перегиб кривой усадки в конце первого участка отождествляют с исчерпанием капиллярной влаги.

Однако представленные результаты показывают, что точка перегиба на кривой усадки не связана с исчерпанием капиллярного состояния: в бетоне с $V/T = (0,2...0,6)$ общее содержание воды еще превышает 70 % объема пор, а в бетоне с $V/T = 1,0$ - 50 %. Эти значения влажности соответствуют капиллярному состоянию. Следовательно, перегиб на кривой усадки вызван другими причинами. Одну из таких причин мы видим в неравномерном распределении пор микробетона. Можно полагать, что значениями, близкими к 25 нм, заканчиваются размеры пор, представляющих собой остатки первоначальных межзерновых объемов, не заполненные новообразованиями. Распределение таких пор носит более или менее монотонный непрерывный характер, поэтому они чутко откликаются новым напряженным состоянием даже на небольшие изменения влажности.

После исчерпания влаги в порах отмеченных размеров в работу капиллярных сил включаются так называемые гелевые или микрокапиллярные поры, которые как бы менее чувствительны к изменению влажности. Однако наличие почти горизонтального участка кривой следует связывать не с меньшей чувствительностью пор, а с достаточно узким интервалом изменения их размеров (10-25 нм) при относительно большом их суммарном объеме, из-за чего потери даже значительной части воды почти не меняют кривизну менисков, ответственных за напряженное состояние.

Такое, близкое к мономодальному, распределение пор (это подтверждается дифференциальными кривыми пористости), предопределено стереорегулярной структурой новообразований, которая имеет место при их синтезе в свободном поровом объеме при достаточном содержании жидкой фазы (по-видимому, из-за несоблюдения именно этих условий деформации микробетона с $V/T = 0,2$ не являются типичными). Подтверждением высказанному положению могут быть почти равные значения капиллярной усадки в конце второго участка независимо от исходного значения V/T -отношения и общего объема пор.

Таким образом, величина капиллярной усадки практически не зависит от общего объема пор; определяющим является нижняя граница капиллярности, которая при умеренных значениях V/T -отношения соответствует размерам микрокапиллярных (межгелевых) пор. Под термином "нижняя граница капиллярности" в данном случае подразумевается левая область перегиба в конце второго участка на кривой усадки. Чтобы убедиться в том, что эта область действительно соответствует влажностному послекapиллярному состоянию, нами выполнены некоторые расчеты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики влажностного состояния силикатного микробетона в конце второго участка кривых влажностной усадки на рис. 2

V/T	Средняя плотность микробетона, кг/м ³	Объем пор в микробетоне, м ³ /м ³	Содержание цементирующей связки, кг/м ³	Удельная поверхность цементирующей связки, м ² /кг	Расчетная емкость адсорбционного монослоя воды		Фактическая емкость адсорбционного слоя воды		Расчетное количество слоев воды
					абсолютная, м ³ /м ³	отнесенная к объему пор, м ³ /м ³	абсолютная, м ³ /м ³	отнесенная к объему пор, м ³ /м ³	
0,2	1670	0,33	535	$3 \cdot 10^5$	0,053	0,16	0,05	0,15	1
0,4	1410	0,43	423	$2,55 \cdot 10^5$	0,032	0,07	0,08	0,18	3
0,6	1190	0,52	309	$2,1 \cdot 10^5$	0,019	0,04	0,05	0,10	3
1,0	870	0,65	174	$1,25 \cdot 10^5$	0,006	0,1	0,03	0,05	5

Здесь показаны возможное содержание адсорбционно связанной (межслоевой и межкристаллитной) воды, рассчитанное соответственно количеству цементирующих веществ и значениям их удельной поверхности. При влажности пор, существенно меньшей минимальной капиллярной (0,224), разместить остаточную воду можно всего лишь в 1 — 3 молекулярных поверхностных слоях.

Для того, чтобы удостовериться в правомерности применения капиллярной модели напряженного состояния бетона, нами выполнены поверочные расчеты усадки по экспериментальным данным, приведенным на рис. 3 и в табл. 3. При этом величину напряжений рассчитывали с помощью капиллярной модели, а величину деформаций - через закон Гука (согласно экспериментальным данным принято $E = 8000$ МПа).

Таблица 3

Значения усадки микробетона, измеренной и вычисленной по капиллярной модели

В/Т	Общий объем пор, м ³ /м ³	Значения остаточной влажности, м ³ /м ³	Относительный объем заполненных водой пор, V _п	Расчетный радиус пор по кривой распределения пор, нм	Расчетные значения напряжений в микробетоне, $\sigma_{сж} = V_n \frac{2\sigma}{r_k}$, МПа	Расчетные значения усадки, $\varepsilon_y = \frac{\sigma_{сж}}{E} \cdot 10^3$	Измеренные значения усадки, $\varepsilon_y \cdot 10^3$
0,4	0,43	0,375	0,87	35	3,59	0,44	0,20
		0,35	0,81	25	4,69	0,59	0,45
		0,15	0,35	11	4,57	0,57	0,58
0,6	0,52	0,49	0,94	120	1,00	0,13	0,15
		0,43	0,83	60	1,98	0,25	0,33
		0,17	0,33	11	4,27	0,53	0,51

Сравнивая расчетные значения усадки с полученными в опытах (табл. 3), можно заключить, что несмотря на ряд огрублений, допущенных в расчетах, капиллярная модель дает достаточно объективные результаты и может использоваться для оценки напряженного состояния бетонов. Точность модели может быть повышена за счет более дифференцированных показателей пористости, учета коэффициента Пуассона, учета ползучести.

Список литературы

1. Вода в дисперсных системах. / В.В. Дерягин, А.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Лыков А.В. Теория массопереноса / – М.: Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
3. Шмитько Е.И. Управление процессами твердения и структурообразования бетонов. Дис. ... докт. техн. наук. Воронеж, 1994. 525с.
4. Дерягин В.В., А.В. Чураев, В.М. Муллер Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. 396 с.
5. Чернышов Е.М. Управление процессами структурообразования и качеством силикатных автоклавных материалов: Дис. ... докт. техн. наук. Л., 1988. 523 с.

Шмитько Евгений Иванович – д.т.н., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: verlnata@mail.ru. Тел. 8 (473) 2-71-52-35

Верлина Наталья Анатольевна – к.т.н., доц. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: verlnata@mail.ru. Тел. 8 9507715655

УДК 544.032.72

М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков, Л.В. Рудакова, М.И. Попова

ИЗОТЕРМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ. ИНВАРИАНТНЫЙ ПОДХОД К ИХ ОПИСАНИЮ

Получены экспериментальные зависимости оптической плотности от состава и длины волны для гомогенных бинарных жидких систем «вода - органический растворитель». Для системы «вода – ацетонитрил» исследован вклад неаддитивных поправок к оптической плотности. Для описания системы использован инвариантный подход.

Ключевые слова: бинарные жидкие системы, ацетонитрил, ацетон, вода, изопропанол, тетрагидрофуран, оптическая плотность, регрессионная модель

M.A. Preobrazhensky, O.B. Rudakov, L.V. Rudakova, M.I. Popova

ISOTHERMS OF OPTICAL DENSITY OF AQUEOUS ORGANIC BINARY LIQUID SYSTEMS. INVARIANT APPROACH

In this study the experimental dependence of the optical density of the composition and wavelength for homogeneous binary liquid systems 'water - organic solvent' is obtained. For the system "water - acetonitrile" the contribution of non-additive amendments to the optical density is investigated. The system is described by using invariant approach.

Keywords: binary liquid system, acetonitrile, acetone, water, isopropanol, tetrahydrofuran, optical density, regression model.

Изучение влияния состава бинарных жидких систем на их оптическую плотность является актуальным с точки зрения применения бинарных растворителей в аналитической химии в качестве растворителей пробы, экстрагентов и элюентов для спектрофотометрических и хроматографических методов анализа с использованием оптических способов детектирования (в ультрафиолетовой и видимой областях спектра) [1-5]. Кроме того, учет оптических свойств бинарных смесей необходим для построения целевых функций задачи оптимизации условий экстракционно-хроматографического анализа органических соединений при использовании оптических детекторов. В этом случае для фармацевтических аналитов биологически активных веществ ключевым требованием является прозрачность элюента в окрестности аналитической длины волны. При несоблюдении этого требования для высокого фонового поглощения (оптической плотности элюента при аналитической длине волны), предел обнаружения аналита заметно искажается вкладом нулевой линии, вследствие чего сокращается рабочий диапазон линейности детектора.

Известно [1-2], что изотермы оптической плотности бинарных систем при изменении состава в широком диапазоне даже в смесях с высокочистыми растворителями могут существенно отклоняться от аддитивности. В этом случае наблюдаемое отклонения от аддитивности ΔA , вызывается не присутствием УФ-поглощающих примесей, а процессами межмолекулярного взаимодействия, вызывающими отклонения от аддитивности не только оптических, но и других физико-химических свойств системы (плотности, вязкости, поверхностного натяжения, показателя преломления, диэлектрической проницаемости и др.) [1-2].

Как показано в работе [3] нелинейные изотермы оптической плотности бинарных смесей адекватно описываются регрессионным базисом:

$$A_{12} = A_1 + \beta A_1 \varphi_2 + (A_2 - \beta A_1 - A_1) \varphi_2^2, \quad (1)$$

где A_{12} - оптическая плотность бинарного раствора, A_1 и A_2 - оптическая плотность исходных индивидуальных растворителей, β_{12} - эмпирический коэффициент, характеризующий бинарную систему, φ_2 - объемная доля второго компонента, равная $1-\varphi_1$. Для бинарных водно-органических смесей уравнение (1) можно упростить, если считать воду прозрачной при всех заданных аналитических длинах волн ($A_1=0$):

$$A_{12} = (A_2 - \beta_{12})\varphi_2 + \beta_{12}\varphi_2^2. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) не инвариантны по составу, что позволяет практически формировать целевые функции оценки бинарных растворителей только для систем, в которых используется небольшое число растворителей. Это ограничение определяется быстрым квадратичным по количеству используемых растворителей ростом числа регрессионных коэффициентов β_{12} . Количество необходимой информации быстро растет с увеличением количества исследуемых компонентов смесей, что приводит к значительным практическим трудностям при создании автоматизированных систем поиска оптимальных составов бинарных смесей.

Как показано в работе [6], учет свойств термодинамической симметрии бинарной системы позволяет построить целевые функции, параметры которых определяются не свойствами бинарных систем, а физико-химическими характеристиками отдельных компонентов. Количество необходимых для построения целевых функций коэффициентов в инвариантном подходе растет лишь линейно по числу исследуемых растворителей, что делает задачу формирования целевой функции разрешимой в для большинства практических систем.

Целью работы стало изучение экспериментальных изотерм оптической плотности водно-органических смесей от состава и длины волны и применение к их аналитическому описанию инвариантного подхода.

Для бинарных систем необходимой перестановочной симметрией обладает функция аддитивных аргументов вида:

$$X = \sum_{i=1}^k \alpha_i (\psi_{1,i}\varphi_1 + \psi_{2,i}\varphi_2) = \sum_{i=1}^k \alpha_i [\psi_{1,i}(1-\varphi) + \psi_{2,i}\varphi]. \quad (3)$$

Здесь учтено, что для объемных долей бинарной смеси справедливо соотношение $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Применение аргументов (3) к реальным системам требует формулировки алгоритма определения весов α_i . Для линейной функции аргумента (3) естественно выбрать нулевыми веса всех параметров системы, кроме исследуемого, и вес равный единице для исследуемого параметра. Математически этот алгоритм может быть записан через стандартный символ Кронекера $\delta_{i,j}$ следующим образом: $\alpha_i = \delta_{i,j}$, где i - номер исследуемого параметра в векторе свойств. Тогда единственное ненулевое слагаемое в сумме (3) описывает аддитивную часть аппроксимационной функции, учет которой преследует три цели. Во-первых, если эффектами взаимодействия молекул смеси можно пренебречь, это слагаемое с достаточной для практических применений точностью описывает изотермы свойств. Во-вторых, даже если эффекты межмолекулярного взаимодействия вносят существенный вклад в энергию системы, и аддитивное слагаемое не является определяющим, его учет значительно сужает класс аппроксимационных функций. Поскольку на границах интервала концентрации $[0;1]$ значения аддитивного слагаемого совпадают с параметрами компонент смеси, поправка на неаддитивность принимает на границах нулевое значение. Функция, обладающая этим свойством, имеет внутри интервала, по меньшей мере, один экстремум. И, в-третьих, выделение поправки на неаддитивность позволяет определить относительный вклад эффектов межмолекулярного взаимодействия в энергию системы.

Частный случай мультипликативной функции концентраций $\varphi^M = \prod_{n=1}^k \varphi_n$ для

бинарной системы с учетом условия нормировки $\sum_{n=1}^k \varphi_n = 1$ имеет вид

$$\varphi^M = \varphi_1 \varphi_2 = \varphi(1 - \varphi) \quad (4)$$

Выбор функций от аргументов (3) или (4) определяется положением корней и экстремумов поправки на неаддитивность в зависимости параметров системы от концентраций компонент. Так, в частности, произвольная функция $f(\varphi^M)$ в любом случае имеет экстремум при эквиобъемном составе смеси $\varphi = 1/2$, поскольку необходимое условие экстремума в этом случае приобретает вид:

$$\frac{df(\varphi^M)}{d\varphi} = f'(Y)(1 - 2\varphi) = 0 \quad (5)$$

Поэтому, если исследуемое свойство имеет один экстремум на отрезке изменения компоненты смеси $[0;1]$, функция $\psi(\varphi^M)$ должна быть на нем монотонна и множитель при ней должен сдвигать экстремум в экспериментально наблюдаемую точку. В частности, сдвиг экстремума относительно середины отрезка $[0;1]$ и наличие корней может быть описано степенной функцией аргумента (4). В этом приближении неаддитивную часть зависимости свойств от концентрации можно записать в виде:

$$\psi_S = \alpha \varphi(1 - \varphi) [\psi_{1,i}(1 - \varphi) + \psi_{2,i}\varphi]^\beta = c \varphi(1 - \varphi) [(x - 1)\varphi + 1]^\beta \quad (5)$$

где введены обозначения $c = \alpha / \psi_{1,i}$, $x = \psi_{2,i} / \psi_{1,i}$. Здесь, в отличие от аддитивного слагаемого, номер параметра асимметрии i может не совпадать с номером исследуемого параметра в векторе свойств.

Положения экстремумов функции (5) определяется уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi} \varphi(1 - \varphi) [(x - 1)\varphi + 1]^\beta = \\ = (1 - 2\varphi) [1 + \varphi(x - 1)]^\beta + \frac{\beta(x - 1)\varphi(1 - \varphi) [1 + \varphi(x - 1)]^{\beta-1}}{1 + \varphi(x - 1)} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет определить значение параметра асимметрии x , при котором положение экстремума функции (6) принимает заданное значение φ_{ext} :

$$x = \frac{\varphi_{ext}^2 (\beta + 2) - \varphi_{ext} (\beta + 3) + 1}{\varphi_{ext} [\varphi_{ext} (\beta + 2) - \beta - 1]} \quad (7)$$

Таким образом, изменяя значения параметров x и β можно менять положение и число экстремумов, а изменяя значения веса c – их интенсивность. При положительных значениях параметра x функция (5) имеет на отрезке $[0;1]$ один экстремум. При этом с ростом x положение экстремума функции вне зависимости от параметра k приближается эквиобъемному составу смеси. При отрицательных x вид зависимости $\psi_S(\varphi)$ определяется также и четностью параметра k : для четных k на отрезке $[0;1]$ имеется три экстремума, а для нечетных k – два экстремума и один корень. Таким образом, даже простейшие степенные функции термодинамически симметричных аргументов (3) и (5) позволяют описывать весьма широкий класс зависимостей характеристик смесей от концентрации их компонент [6].

Иначе говоря, степенные функции перестановочно симметричных аргументов позволяют описать самый широкий класс эмпирических зависимостей. При этом, как показывает анализ большого объема экспериментальных данных [6], для реальных бинарных систем число экстремумов не превышает двух и, следовательно имеет не более одного корня. Единственным ограничением является равенство нулю функции в граничных точках отрезка [0;1]. Привести к этому виду функцию, описывающую произвольное свойство бинарного раствора позволяет выделение из нее аддитивного по концентрациям слагаемого и приведение регрессионной зависимости исследуемого параметра смеси к ψ виду, содержащему всего два эмпирических параметра:

$$\psi = \psi_1(1 - \varphi) + \psi_2\varphi + c\varphi(1 - \varphi)[(x - 1)\varphi + 1]^\beta \quad (8)$$

Инвариантная аппроксимация (8) удобна как в практических приложениях, так и в теоретических исследованиях, поскольку знак и модуль коэффициента c непосредственно определяют вклад взаимодействия молекул компонентов смеси в свойства системы.

Экспериментальная часть. УФ-спектры растворов регистрировали на спектрофотометре «Шимадзу», серия UV-1800 (Япония) в кварцевых кюветах с $l=10$ мм в диапазоне 195-330 нм, шаг – 1 нм. В качестве кюветы сравнения использовали кювету, наполненную дистиллированной водой. В качестве «холостого опыта» для учета возможных поправок зарегистрировали УФ-спектры кюветы с водой по отношению к пустой кювете и кюветы с водой по отношению к воздуху (без кюветы).

Для регистрации спектров использовали ацетонитрил марки «о.с.ч. для ВЭЖХ», изготовитель «Merck» (Германия), изопропанол (ИПС), тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетон – марки «х.ч.» Растворы готовили методом разбавления. Воду использовали дистиллированную.

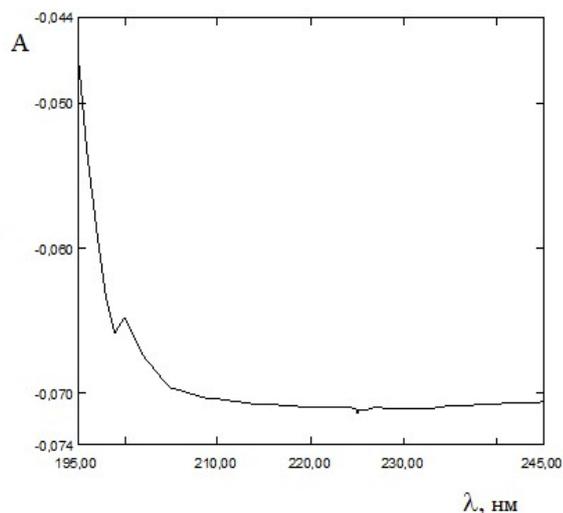


Рис. 1. УФ-спектры воды. Кювета сравнения с воздухом

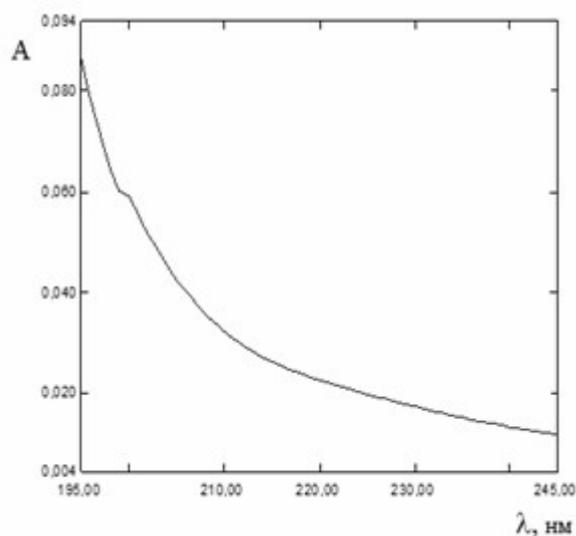


Рис. 2. УФ-спектры воды без кюветы сравнения

Результаты и их обсуждение. На рис. 3-6 представлены экспериментальные 3D-диаграммы зависимости оптической плотности систем ацетонитрил – вода, ацетон – вода, ИПС – вода, ТГФ – вода от состава и от длины волны, где символом φ обозначена объемная доля органического растворителя. В целом, полученные данные близки к литературным [1-5].

Для смеси ацетон – вода подтвержден эффект минимума поглощения в области 210 нм, который позволяет применять ацетон при разбавлении водой до 20% в качестве элюента для ВЭЖХ анализов, имеющих максимум поглощения в этой области. Ранее этот эффект отмечен П. Садеком в [7]. Сложный характер УФ-спектра, высокая интенсивность поглощения в УФ-свете затрудняет формирование адекватного регрессионного базиса описания оптической плотности смеси ацетон – вода в широком диапазоне длин волн.

ТГФ в присутствии кислорода воздуха легко окисляется с образованием пероксидов [4]. В ТГФ марки «х.ч.» добавляется в небольших количествах антиоксидант фенольного типа, имеющий максимум поглощения в области 280 нм, что отражено в спектре на рис. 6. В связи с этим, как подтверждено нашим экспериментом, для инвариантных расчетов необходимым условием является регистрация УФ-спектров для свежеперегнанного ТГФ и его растворов.

Наибольший интерес представляет система вода – ацетонитрил, чаще всего применяемая в современных обращенно-фазовых методиках ВЭЖХ. Поэтому именно эта система исследована наиболее подробно.

Альтернативой регрессионным являются нейросетевые алгоритмы, обладающие рядом важных преимуществ перед другими методами, главное из которых состоит в том, что нейросетевая модель не требует определения класса функций, на котором строится описание. Такая модель полностью определяется архитектурой системы, наборами тренировочных примеров, методами обучения и значениями входных параметров. Погрешности нейросетевой модели, определяемые ее параметрами, могут быть в принципе сделаны сколь угодно малыми. Поэтому в нейросетевом подходе точность описания ограничивается полнотой и достоверностью экспериментальных данных. Генетические алгоритмы позволяют оптимизировать и минимизировать входные наборы, однако для их реализации требуются значительные объемы информации во всей области изменения исследуемых параметров.

Нарушение данного условия приводит к необходимости далекой экстраполяции отображаемых зависимостей, которая математически приводит к значительным погрешностям. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные не удовлетворяют условию применимости нейросетевых методов, вследствие чего такие модели многокомпонентных растворов не получили распространения.

Альтернативным нейросетевому подходу является описание эмпирических данных с помощью регрессионных моделей, базис которых определяется свойствами исследуемой системы. В регрессионном подходе свойства базиса функций, на которых строится отображение эмпирического массива, в значительной мере определяют адекватность модели исследуемой системе. Наибольшее распространение при описании различных свойств многокомпонентных систем в настоящее время получил полиномиальный базис Редлиха–Кистера (Redlich – Kister expansion). Однако этот базис не учитывает свойств исследуемых систем, вследствие чего он не является оптимальным, для отображения поведения даже бинарных систем в этом базисе необходимо использовать до десяти параметров.

Рассмотрим возможность разработки алгоритма построения регрессионного базиса, инвариантного относительно преобразований симметрии, для зависимости оптической плотности бинарных гомогенных систем на основе водного раствора ацетонитрила от концентрации и ширины диапазона длины волны.

Общий алгоритм основан на выделении неаддитивной поправки ΔA к произвольному свойству A по формуле:

$$\Delta A = A - A_1(1 - \varphi) - A_2\varphi \quad (9)$$

Здесь A_1 , A_2 – свойства отдельных компонентов бинарной смеси, φ – их объемная концентрация.

В табл. 1,2 приведены результаты расчета ΔA . На рис. 7 и 8 представлены зависимости неаддитивных поправок оптической плотности от объемной доли (%) для разных длин волн в диапазоне 195-235 нм и 195-330 нм.

Таким образом, зависимость оптической плотности от концентрации ацетонитрила в воде принципиально различна в диапазонах 195 – 235 нм и при $\lambda > 240$ нм.

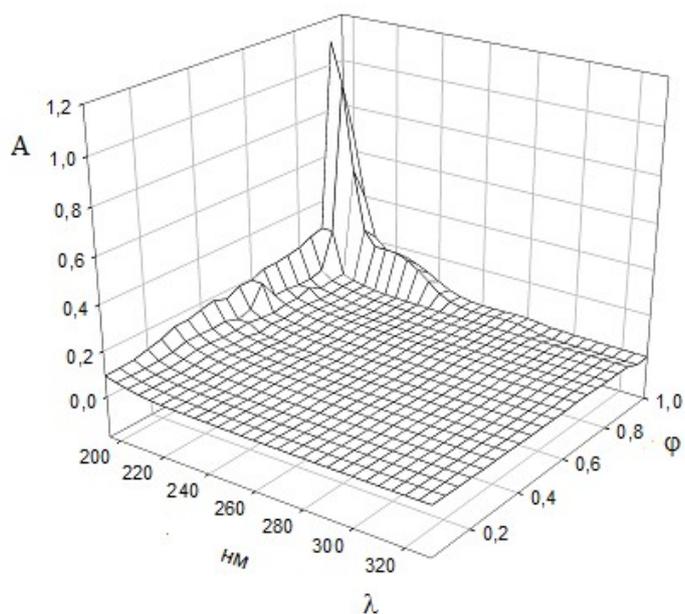


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от состава и длины волны для системы ацетонитрил - вода

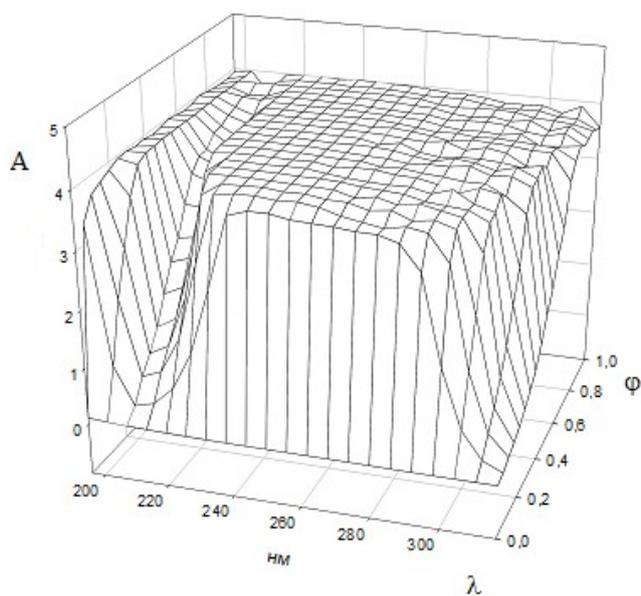


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от состава и длины волны для системы ацетон – вода

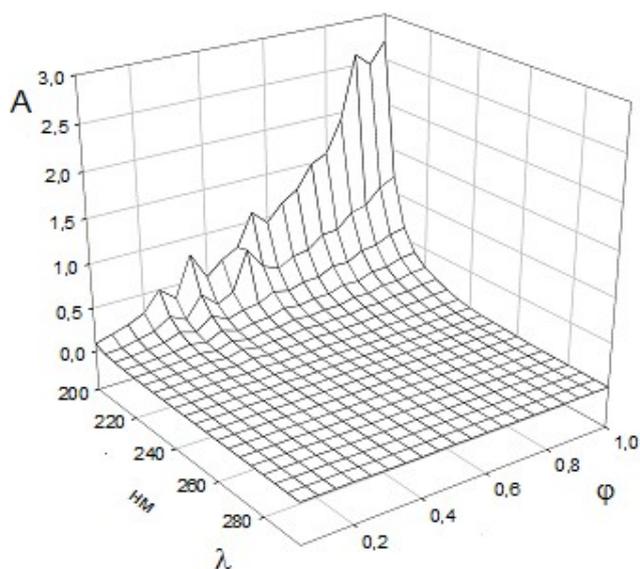


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от состава и длины волны для системы ИПС – вода

Рис. 6. Зависимость оптической плотности от состава и длины волны для системы ТГФ – вода

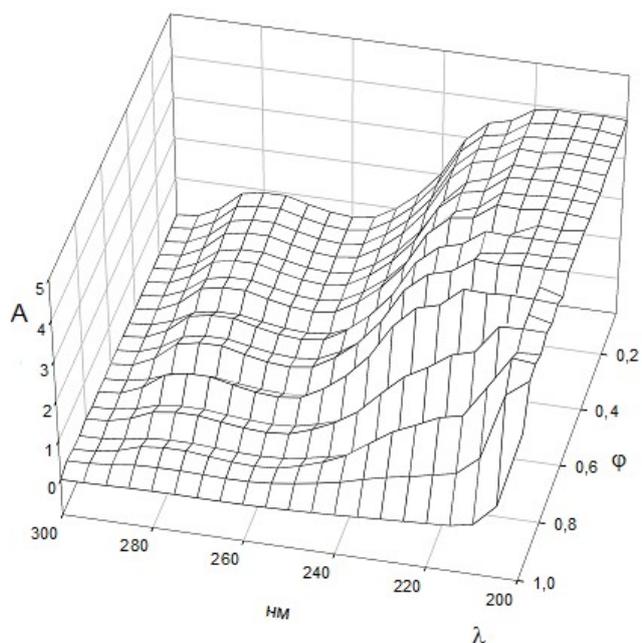


Рис. 7. Зависимость ΔA от объемной доли ацетонитрила (%) в воде при разных длинах волн: 1 – 195; 2 – 200; 3 – 205; 4 – 210; 5 – 215; 6 – 235 нм

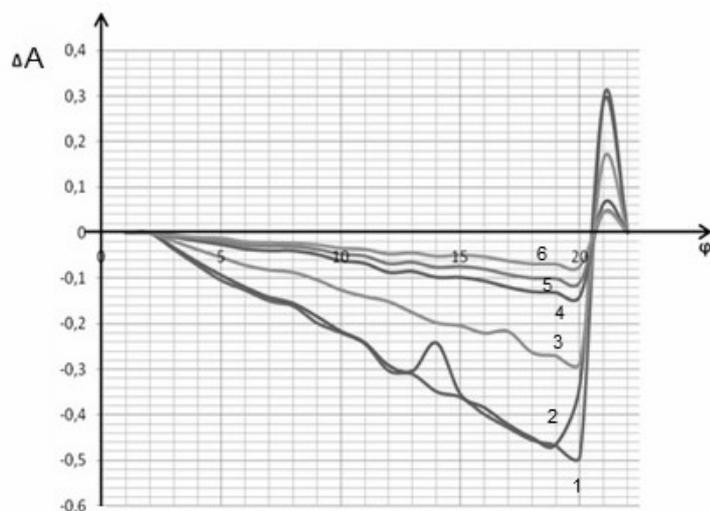
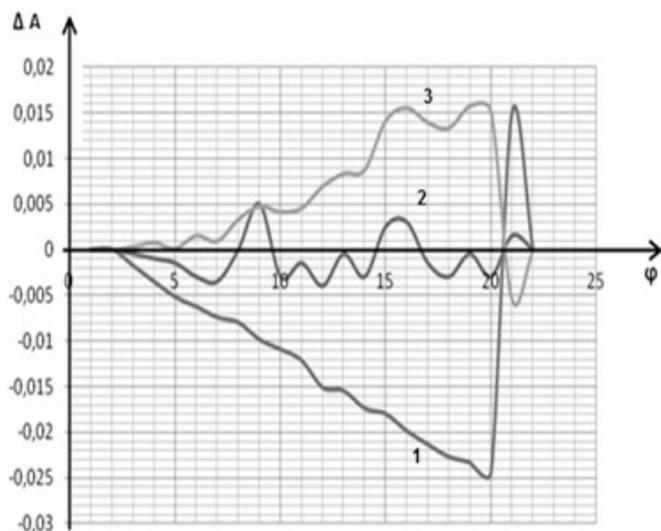


Рис. 8. Зависимость неаддитивных поправок к оптической плотности ΔA бинарной смеси ацетонитрил – вода от объемной доли ацетонитрила (%) при длинах волн: 1 – 195; 2 – 265; 3 – 330 нм. График при 195 нм масштабирован множителем 0,05.



В первом диапазоне наблюдается резкая нелинейность при больших концентрациях модификатора, а во втором – нелинейность сравнима по порядку величины с флюктуациями оптической плотности. Этот характер поведения оптической плотности определяется наличием окна прозрачности ацетонитрила в указанном диапазоне длин волн.

Для уменьшения погрешности регрессий, инвариантно описывающих изотермы, возможна модификация базисной функции, однако в случае выполненного эксперимента, по всей видимости, требуется уменьшение экспериментальных погрешностей, так как поправки на неаддитивность чрезвычайно чувствительны к стохастической составляющей эмпирических данных.

УФ-спектры смесей ИПС – вода, ТГФ – вода и ацетон – вода не были обработаны для поиска алгоритмов их инвариантного описания. Вместе с тем следует отметить, что исследуемые зависимости носят весьма сложный характер, особенно для смеси ацетон – вода. Наиболее целесообразно проводить исследования для теоретического осмысления влияния состава бинарной жидкой смеси на ее оптические свойства не в зависимости от объемной доли, а в зависимости от мольных долей компонентов, и только после этих исследований вернуться к прикладным задачам для поиска оптимальных составов для аналитической спектрофотометрии и хроматографии.

Таблица 1

Зависимость неаддитивных поправок к оптической плотности гомогенного бинарного водного раствора ацетонитрила от объемной концентрации модификатора при длинах волн 195-235 нм

λ , нм	195	200	205	210	215	235
φ	ΔA					
0	0	0	0	0	0	0
0,05	-0,03535	-0,03215	-0,0183	-0,00895	-0,00595	-0,00545
0,1	-0,0707	-0,0643	-0,0366	-0,0179	-0,0119	-0,0109
0,15	-0,10405	-0,09345	-0,0539	-0,02585	-0,01785	-0,01235
0,2	-0,1254	-0,1196	-0,0712	-0,0358	-0,0268	-0,0208
0,25	-0,14875	-0,14175	-0,0815	-0,03975	-0,02875	-0,02225
0,3	-0,1601	-0,1549	-0,0868	-0,0397	-0,0297	-0,0237
0,35	-0,19745	-0,18405	-0,1031	-0,04765	-0,03565	-0,02715
0,4	-0,2188	-0,2162	-0,1254	-0,0616	-0,0466	-0,0346
0,45	-0,24315	-0,24135	-0,1397	-0,06755	-0,05055	-0,03705
0,5	-0,3025	-0,2915	-0,151	-0,0875	-0,0675	-0,0475
0,55	-0,30985	-0,30365	-0,1753	-0,08545	-0,06445	-0,04495
0,6	-0,3482	-0,2418	-0,1976	-0,0984	-0,0754	-0,0524
0,65	-0,36055	-0,35495	-0,2039	-0,09835	-0,07335	-0,04985
0,7	-0,3979	-0,3841	-0,2202	-0,1063	-0,0793	-0,0533
0,75	-0,42725	-0,42125	-0,2165	-0,12025	-0,09125	-0,06275
0,8	-0,4546	-0,4504	-0,2628	-0,1302	-0,0992	-0,0692
0,85	-0,46695	-0,46455	-0,2701	-0,13215	-0,10015	-0,06965
0,9	-0,4893	-0,3337	-0,2834	-0,1401	-0,1081	-0,0741
0,95	0,29935	0,29015	0,1643	0,06595	0,04595	0,04445
1	0	0	0	0	0	0

Зависимость неаддитивных поправок к оптической плотности гомогенного бинарного водного раствора ацетонитрила от объемной концентрации модификатора при длинах волн 265 и 330 нм.

λ , нм	265	330
φ	ΔA	
0	0	0
0,05	-0,0005	0,0004
0,1	-0,0010	0,0008
0,15	-0,0015	0,0002
0,2	-0,0030	0,0016
0,25	-0,0035	0,001
0,3	0	0,0034
0,35	0,0050	0,0048
0,4	-0,003	0,0042
0,45	-0,0015	0,0046
0,5	-0,0040	0,0070
0,55	-0,0005	0,0084
0,6	-0,0030	0,0088
0,65	0,0025	0,0142
0,7	0,0030	0,0156
0,75	-0,0015	0,0140
0,8	-0,0030	0,0134
0,85	-0,0005	0,0158
0,9	-0,0030	0,0152
0,95	0,0015	-0,0054
1	0	0

Полученные результаты дополняют имеющуюся базу данных по свойствам бинарных растворителей и могут быть использованы как в прикладных расчетах при оптимизации составов подвижных фаз для жидкостной хроматографии и составов экстрагентов для жидкостной экстракции, так и при теоретической интерпретации межмолекулярных взаимодействий в смешанных растворителях.

На основе проведенных исследований можно сделать заключение, что перестановочно инвариантные векторные представления, отражающие свойства симметрии гомогенных систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, позволяют не только уменьшить объем информации, необходимой для описания свойств реальных систем, но даже на неполном массиве эмпирических данных построить описание, автоматически удовлетворяющее заложенным принципам. Кроме того, ожидается, что на основе массивов эмпирических данных можно будет определять механизмы межмолекулярного взаимодействия, приводящие к отличию оптических свойств гомогенных систем от определяемых аддитивными моделями.

Авторы выражают благодарность за помощь в расчетах и проведении эксперимента студентам бакалавриата ВГАСУ Калининой А.С. и Кузевой И.В. Частично материалы данной статьи нашли отражение в их квалификационных работах и апробированы в публикации [8].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания №2014/19, проект №3837.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И., Филиппов А.А. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Изд. Водолей, Воронеж, 2004 г. 528 с.
2. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд-во ВГУ. 2003, 300 с.
3. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Бочарова О.Н., Рудакова Л.В. Оптические свойства бинарных подвижных фаз как составляющие целевые функции при оптимизации условий высокоэффективной жидкостной хроматографии гидрофобных соединений фенольного типа // Журн. аналитич. химии. 2001. Т.56, № 1. С. 44-51.
4. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Соколов М.И., Рудакова Л.В. Тетрагидрофуран – универсальный растворитель для жидкостной хроматографии // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2003. № 2. С. 56-65.
5. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Рудакова Л. В., Грошев Е. Н. Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 42-47.
6. Преображенский М.А., Рудаков О.Б. Инвариантное описание экспериментальных изотерм физико-химических свойств гомогенных систем // Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 3. С. 611-620.
7. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. М.: БИНОМ, 2006. 704 с.
8. Калинина А. С., Кузива И. В. Инвариантное описание зависимости оптической плотности водного раствора ацетонитрила от концентрации и длины волны // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Студент и наука. 2015. №8. С. 234-238

Преображенский Михаил Артемьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского ГАСУ.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ВГАСУ.

Рудакова Людмила Васильевна – д.х.н., профессор, заведующая кафедрой фармацевтической химии Воронежского ГМУ.

Попова Марина Ивановна – аспирант кафедры химии Воронежского ВГАСУ.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 620.168.35

А.В. Комаричев, А.С. Бочарников, М.А. Гончарова, И.О. Саяхова

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ ИНЪЕКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований цементных тампонажных композиционных материалов. Выявленные математические зависимости по оценке магнитной восприимчивости таких смесей позволяют объяснить механизмы и процессы структурообразования, а также возможности использования магнитных цементных тампонажных смесей в специальном строительстве.

Ключевые слова: тампонажные смеси, магнитная восприимчивость, герметизирующие композиции

A.V. Komarichev, A.S. Bocharnikov, M.A. Goncharova, I.O. Sayahova

EVALUATION METHODS OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF CEMENT INJECTION MIXES

In this article the experimental results of grouting cement composites have been given. The revealed mathematical dependences of grouting mixtures can be used for further explanation of mechanisms and processes of structure formation and using capabilities of grouting cement composites for special construction.

Keywords: grouting mixture, magnetic susceptibility, sealing compositions

Введение.

При строительстве специальных защитных сооружений для нужд Вооруженных Сил и Гражданской обороны возникает проблема в обеспечении герметичности входных устройств (дверей и люков) и вводов инженерных коммуникаций (вентиляции, тепло-, водо-, газо- и электроснабжения).

Суть проблемы состоит в том, что ограждающие конструкции этих сооружений, как правило, изготавливаются из монолитного бетона. В процессе твердения бетона на его контактных поверхностях с металлическими закладными деталями входов и трубных вводов инженерных коммуникаций возникают в бетоне усадочные трещины. Именно поэтому на последнем этапе строительства, перед вводом защитного сооружения в эксплуатацию, производятся герметизационные работы по инъекционной заделке усадочных трещин по периметру входных устройств и вводов инженерных коммуникаций.

Основными материалами для таких работ являются широко известные в настоящее время магнитные цементные тампонажные композиционные материалы (МЦТКМ) с тонкомолотым ферромагнитным наполнителем из отходов металлургического производства (например, из конвертерного шлака) [1,2,3].

Последние разработки в области строительного материаловедения показывают, что прочностные и технологические свойства ЦТК могут быть улучшены за счет насыщения цементно-песчаных матриц тонкодисперсным ферромагнитным наполнителем и воздействием на них параметров локального магнитного поля.

Улучшение свойств цементно-песчаных смесей производят предварительной активацией воды параметрами постоянного локального магнитного поля с помощью различного рода пластинчатых оксидно-бариевых или других магнитов, а также специальными устройствами для магнитной водоподготовки типа УПОВС-1 «Максмир», электроактивации воды АЭ-1,0/6 «Максимр» и др. [2-6].

Широкого внедрения технология изготовления растворов и бетонов на основе активированной воды не получила до сих пор. По мнению многих исследователей, основная причина этого – плохая воспроизводимость результатов и их несоответствие в отдельных случаях требуемым параметрам [5,6,7].

Учитывая безусловную перспективность данного направления, нами произведены исследования комплексного влияния параметров электромагнитного поля не только на воду, но и на водные системы готовых смесей ЦТК.

Перспективность двухэтапной магнитной обработки воды и водных систем ЦТК предполагалась на основе следующих предпосылок рабочей гипотезы:

1. Предварительная активация воды на первом этапе слабым локальным магнитным полем улучшает структуру воды и изменяет ее свойства (жесткость, удельное электрическое сопротивление и др.). При использовании активированной воды улучшаются реологические и прочностные свойства растворных смесей и бетонов, что подтверждается результатами многих исследований [2-9].

2. Последующая обработка локальным магнитным полем готовых цементно-тампонажных смесей на втором этапе должна создать в их водных системах дополнительный электрический потенциал на формируемых поверхностях гидратных кластеров для увеличения степени гидратации зерен цемента и улучшения структуры, а также прочностных и реологических свойств ЦТК.

Оценка эффективности МЦТКМ производится, как правило, тремя характеристиками: прочностными свойствами (прочность на сжатие и изгиб); реологическими свойствами (расплыв конуса смеси, напряжение сдвига, структурная вязкость);

магнитной восприимчивостью (объемной и удельной).

В данной статье авторы предлагают способ оценки магнитной восприимчивости МЦТКМ по методу Квинке, на основе предварительных разработок, изложенных в работе [4]. При этом объемная магнитная восприимчивость смесей в экспериментальных исследованиях определялась по формуле:

$$\chi_v = \frac{2\Delta h \rho g}{\mu_0 A H^2}, \quad (1)$$

где χ_v – объемная магнитная восприимчивость, м³/м³; Δh – разница высот менисков тампонажной смеси в капиллярах лабораторной установки, м; ρ – плотность смеси, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; μ_0 – магнитная постоянная, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; H – напряженность магнитного поля, А/м.

Результаты экспериментальных исследований цементно-водных тампонажных смесей, приведенных на рисунке, позволили получить следующие математические зависимости для определения их объемной и удельной магнитной восприимчивости:

$$\chi_v = \frac{0,0002439\rho}{B^2}, \quad (2)$$

$$\chi_d = \frac{0,0002439}{B^2}, \quad (3)$$

Анализ, приведенных в статье результатов экспериментальных исследований (см. рисунок), позволяет утверждать о том, что магнитная восприимчивость тампонажных смесей в большей мере зависит от величины воздействия индукции внешнего магнитного поля. Что касается плотности смеси, то этот параметр также оказывает некоторое воздействие на объемную магнитную восприимчивость (см. рисунок). Поэтому с увеличением концентрации тонкомолотого ферромагнитного наполнителя в тампонажных смесей их магнитная восприимчивость будет увеличиваться.

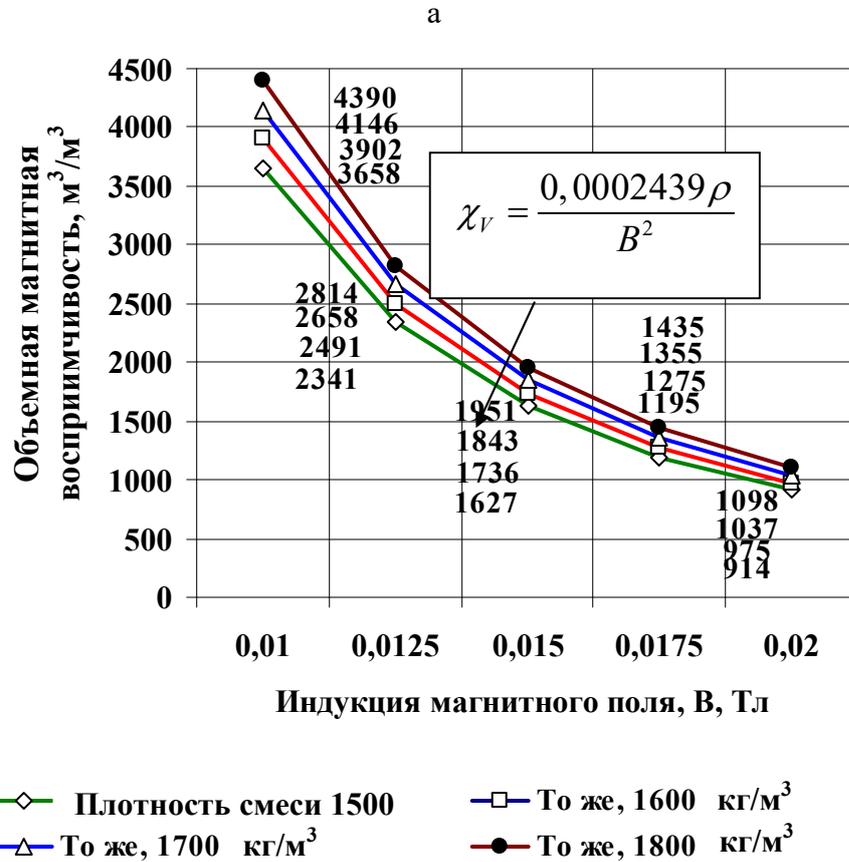


Рисунок. Графические зависимости магнитной восприимчивости цементных тампонажных смесей с ферромагнитным наполнителем из конвертерного шлака от индукции магнитного поля: объемной (а) и удельной (б)

В заключении можно сделать вывод о том, что использование двухэтапной обработки магнитным полем сначала воды, а затем и тампонажной смеси дает возможность существенно улучшить качество инъекционного уплотнения бетона.

По мнению авторов, приведенные в статье результаты и математические зависимости по оценке магнитной восприимчивости тампонажных смесей могут быть полезны авторам дальнейших исследований процессов использования магнитных цементных тампонажных смесей в специальном строительстве.

Список литературы

1. Бочарников, А.С. Уплотнение дефектных мест контакта металл-бетон в конструкциях магнитными композициями / А.С. Бочарников, А.Д. Корнеев // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Прил. 3. – Ростов-на-Дону, РГУ – Новочеркасск, СКГТУ, 2005. С.89-94.
2. Бочарников, А.С. Магнитные герметизирующие композиции / А.С. Бочарников, А.Д. Корнеев, М.А. Гончарова и др. // Строительные материалы. 2007. № 2. С. 2-3.
3. Бочарников, А.С. Композиционные материалы на основе цементно-водных активированных систем для инъекционного уплотнения бетона ограждающих конструкций / А.С. Бочарников, М.А. Гончарова, А.В. Ко-маричев // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 31-33.
4. Бочарников, А.С. Магнитные герметизирующие эпоксидные композиционные материалы с наполнителями из отходов производств: монография / А.С. Бочарников, М.А. Гончарова, А.В. Глазунов. Под ред А.С. Бочарникова. – Липецк: Издательство ЛГТУ, 2009. 160 с.
5. Гончарова М.А., Проскурякова А.О., Ивашкин А.Н. и др. Технология и свойства высокопрочного архитектурного бетона для тонкостенных изделий - Вестник ЦТО РААСН. Выпуск 14: сб. науч. ст. – Липецк: изд-во ЛГТУ, 2015. С. 251 – 255.
6. Гончарова М.А., Ивашкин А.Н., Каширская О.А. Методы оценки реологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей - Современные строительные материалы, технологии и конструкции: мат-лы международ. Научно-практ. конф. Посв. 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. Акад. М.Д. Миллионщикова, том 1. Грозный, 2015. С. 334-340.

Комаричев Артём Викторович - аспирант кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета. E-mail: econcretelip@gmail.com
Тел. 89158504818

Бочарников Александр Степанович – д.т.н., проф. кафедры «Транспортных средств и техносферной безопасности» Липецкого государственного технического университета.

Гончарова Маргарита Александровна – д.т.н., проф. кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета.
E-mail: ragonchrova777@yandex.ru Тел. 8 (474) 2-32-80-83

Саяхова Ирина Олеговна – студент кафедры «Строительного материаловедения и дорожных технологий» Липецкого государственного технического университета. E-mail: econcretelip@gmail.com Тел. 8(474)2-32-80-83

УДК 547.56:621.039.327

Чан Хай Данг, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ПЛАСТИКОВОЙ ТАРЕ

Разработана методика жидкостного хромато-масс-спектрометрического определения свободного бисфенола А в пластиковой таре. Для выделения бисфенола А предложен метод жидкостной экстракции из материала смесью ацетонитрил-этилацетат (85:15). Обсуждены результаты обнаружения бисфенола А в таре, широко используемой во Вьетнаме.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ВЭЖХ-МС, бисфенол А

Tran Hai Dang, E.A. Khorokhordina, O.B. Rudakov

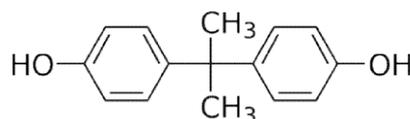
CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRIC DETERMINATION OF BISPENOL A IN PLASTIC CONTAINERS

The technique of liquid chromatography-mass spectrometric determination of free bisphenol A in plastic containers. To isolate bisphenol A proposed method of solvent extraction of a material with a mixture of acetonitrile - acetate (85:15). They discussed the results of the detection of bisphenol A in containers that are widely used in Vietnam.

Keywords: liquid extraction, HPLC-MS, bisphenol A

Бисфенол А широко применяется в пластмассовой промышленности, в частности, его применяют при получении жесткого поликарбонатного пластика, используемого в свою очередь для изготовления разнообразной тары для пищевых продуктов – детских бутылочек, бутылок для воды и напитков, контейнеров для упаковки продуктов и др (рис. 1). В этих изделиях возможно наличие свободного бисфенола А.

Бисфенол А представляет из себя аддукт с двумя изолированными бензольными кольцами и двумя фенольными гидроксильными группами:



Эпоксидные смолы, получаемые с применением бисфенола А, используются в качестве покрытия на внутренней стороне банок для напитков и продуктов питания, они также могут содержать свободный бисфенол А [1-3]. Вместе с тем к настоящему моменту выполнено много исследований, подтверждающих токсичность и потенциальную опасность бисфенола А для здоровья людей [4-9]. Являясь синтетическим аналогом эстрогенов, он легко нарушает гормональный баланс, приводя ко многим проблемам, таким, как снижение репродуктивной функции, рак груди, ожирение, раннее половое созревание, диабет, нарушение иммунной системы и увеличение количества выкидышей.

Как известно, по токсичности вещества делят на 4 класса [10]: I – чрезвычайно опасные, II – высоко опасные, III – умеренно опасные, IV – мало опасные. Бисфенол А относится к категории III: ЛД₅₀ = 2400-2500 мг/кг (мыши), ЛД₅₀ = 4000 мг/кг (крысы, перорально). Для материалов на основе пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, для всей Европы было установлено удельное значение миграции бисфенола А = 0,6 мг/кг [11].

Цель настоящего исследования – разработка экстракционно-хроматографической методики определения свободного бисфенола А с помощью ВЭЖХ-МС/МС в пластиковых материалах и апробация ее на образцах пластиковой тары, используемой во Вьетнаме для продуктов питания.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выбрали 6 образцов пластиковой тары, наиболее широко применяемой во Вьетнаме, материалы которых могут содержать свободный бисфенол А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан) в количествах, опасных для здоровья человека. Образец материала измельчали до размера 5×5 мм и взвешивали на аналитических весах массу навески ~ 0,5 г. Навеску помещали в коническую плоскодонную колбу и приливали 10 см³ смеси ацетонитрил – этилацетат (85:15), встряхивали 15 мин на вибросмесителе. После этого анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС (рис. 1) на жидкостном хроматографе Shimadzu, состоящем из двух насосов высокого давления LC-20AD XR с системой автоматического впрыска образца SIL-20AC XR, колонки InertSustain C18 (зернение 5 мкм, длина 150 мм, диаметр 4,6 мм) (Япония). Объем вводимой пробы - 10 мкл. Масс-спектрометр MS/MS ABSciex 5500 QQQ. Источник ионизации - ESI, режим отрицательных ионов, спрей - 4 кВ. Температура сопла (IS) 400⁰С. Подвижная фаза – ацетонитрил – вода, градиент (табл. 1).

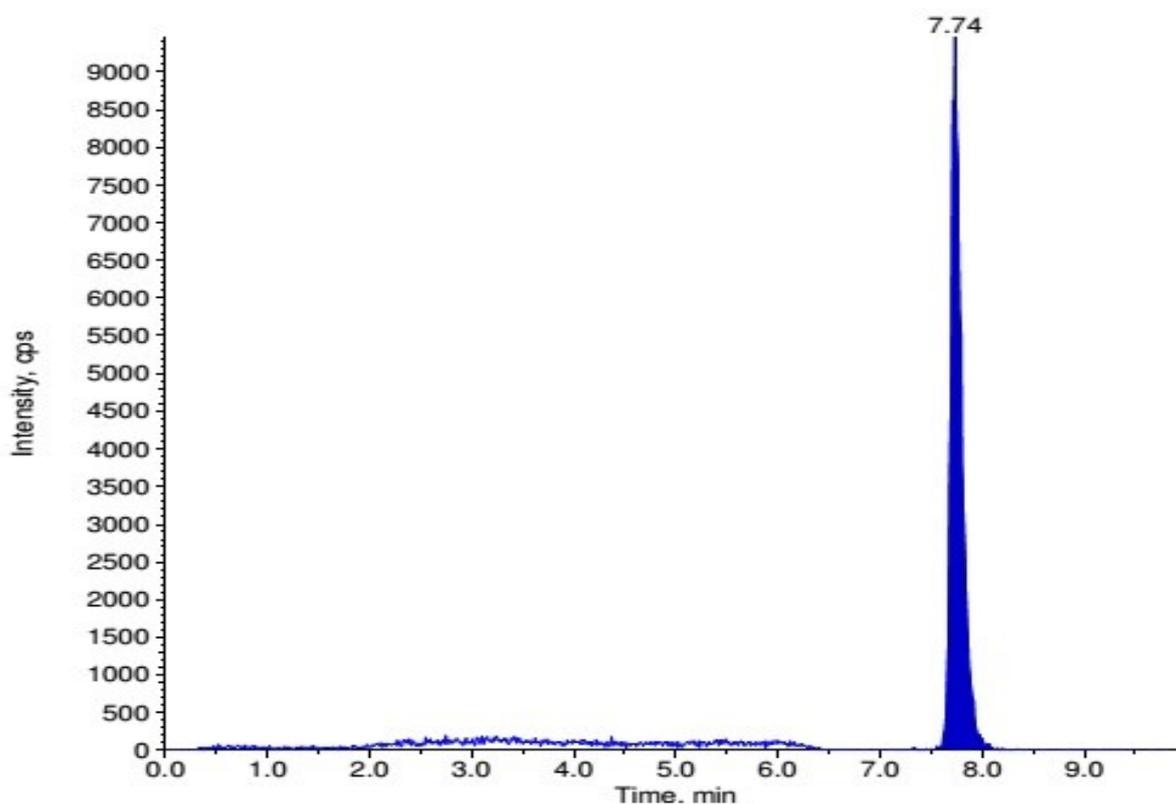


Рис. 1. Хроматограмма раствора бисфенола А в экстрагенте, $C=10$ нг/мл.

Пробоподготовку и анализ образцов выполняли во Вьетнаме на оборудовании, предоставленном лабораторией Laboratory of Food Chemistry and Toxicology National Institute for Food Control, г. Ханой.

На рис. 2 представлена градуировочный график. Степень корреляции $R=0,9988$.

Градиент подвижной фазы ВЭЖХ-МС/МС

Время, мин	Вода, об. %	Ацетонитрил, об. %	Скорость, мл/мин
0,01	90	10	0,6
1,00	90	10	0,6
4,00	0	100	0,6
7,00	0	100	0,6
7,50	90	10	0,6
10,00	90	10	0,6

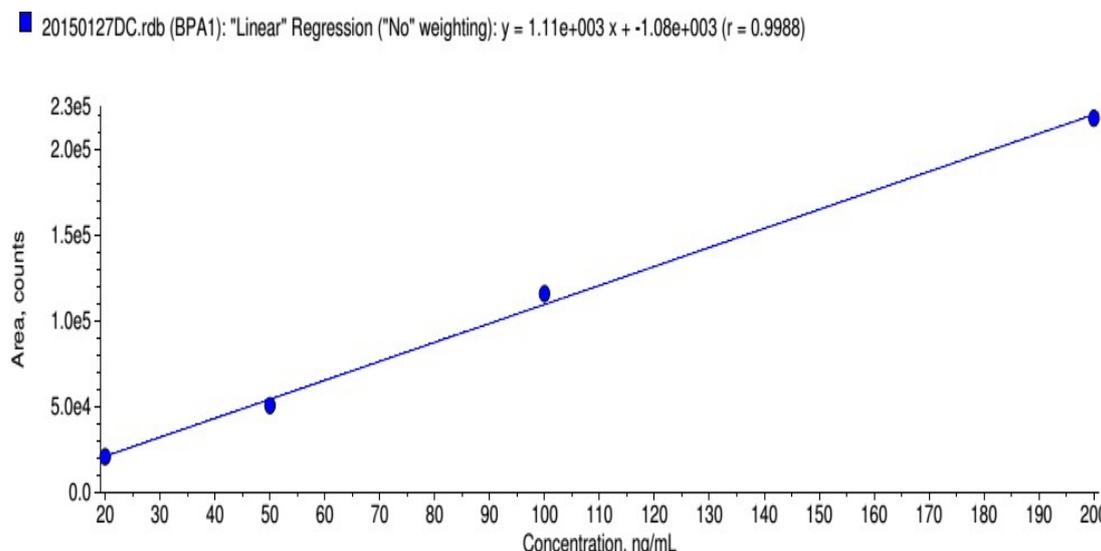


Рис. 2. Градуировка для определения бисфенола А в экстрагенте

Результаты и их обсуждение. Система ацетонитрил – этилацетат (85:15) выбрана для проведения экстракции бисфенола А, так как она лучше растворяет аналит, чем чистый ацетонитрил, лучше экстрагирует его из пластиковых материалов, благодаря чему уменьшается расход дорогого и токсичного ацетонитрила (ПДК 10 мг/м³). Нами установлено, что степень извлечения гидрофобных фенолов, к которым можно отнести бисфенол А, при добавлении 15% этилацетата в ацетонитрил возрастает до 98,5%. В несколько раз увеличивается коэффициент распределения гидрофобных фенолов между водой и смесью ацетонитрил – этилацетат (85:15) с высаливателем, или при охлаждении. Эта смесь, как и чистый ацетонитрил при охлаждении ниже -10 °С способна расслаиваться с водой, что делает ее применимой для использования в холодной жидкостно-жидкостной экстракции, а значит использовать для определения бисфенола А не только в пластиковой таре, но и в продукции, которая в эту тару упаковывается. Для построения градуировочного графика последовательно разбавляли бисфенол А в растворе ацетонитрил-этилацетат (85:15) с концентрациями 20, 50, 100, 200 нг/мл соответственно (рис. 2).

Анализ 6 образцов типичной пластиковой тары, широко применяемой во Вьетнаме, показал значительное содержание бисфенола А в образцах №3 и №6. Хроматограмма для одного из образцов представлена на рис. 3, а в остальных образцах его содержание было ниже опасного уровня (рис. 4, табл. 2). Причем содержание бисфенола А превышает установленное для него значение миграции из материала [11], что указывает на недоброкачественность данной продукции.

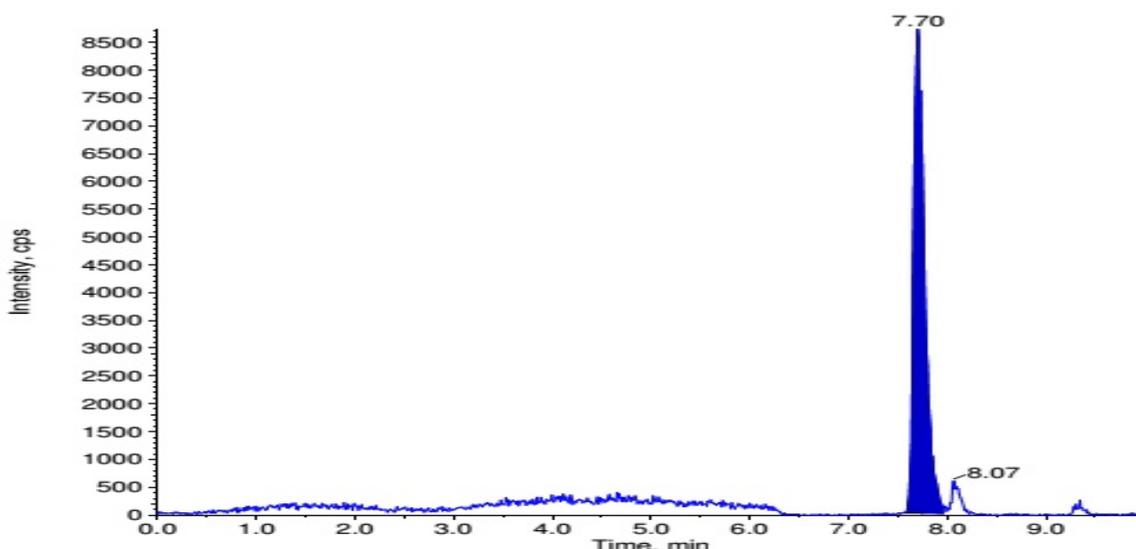


Рис. 3. Хроматограмма детской бутылочки «Zoo» НТ04Т0414, Вьетнам.

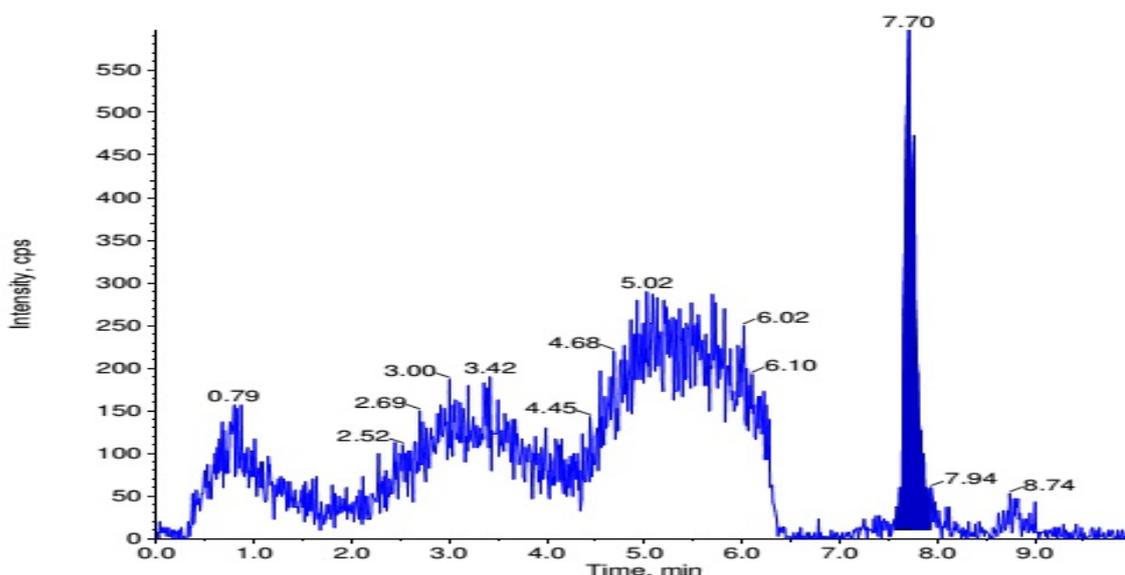


Рис. 4. Хроматограмма коробки Pioneer PN3165L/2C-P3, Таиланд.

Таблица 2

Результат анализа материалов

№ образца	Название модели	Концентрация бисфенола А (мг/кг)
1	Стакан «Viet-Nhat» № 01, Вьетнам	Следы
2	Пакет для еды «Freshness» BC0175, Вьетнам	Следы
3	Детская бутылочка «Farlin» TOP 848, Тайвань	5,5
4	Коробка Pioneer PN3165L/2C-P3, Таиланд	Следы
5	Коробка «Minh Cau» № 64988, Вьетнам	Следы*
6	Детская бутылочка «Zoo» НТ04Т0414, Вьетнам	10,2

*Следы: ниже $C=0,05$ мг/кг

Таким образом, результаты оптимизированной по условиям пробоподготовки методики определения бисфенола А с помощью метода ВЖЭХ-МС/МС на жидкостном

хроматографе Shimadzu позволяет сделать заключение, что контроль над содержанием этого опасного вещества в пластиковой таре является актуальным. Предложенная методика применима для определения бисфенола А в полимерных материалах.

Список литературы

1. Леонов А.Е., Хамитова И.А. Вредность бисфенола А. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2014/711/5736>. Проверено 12.09.2015.
2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Бедарев А.А. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, № 8, 2014, С.106-113.
3. Билан К. Вездесущий бисфенол — персона нон грата [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.epochtimes.ru/content/view/41800/7/>. Проверено 12.09.2015.
4. Maroto A., Kissingou P., Diascorn A., Benmansour B. Direct laser photo-induced fluorescence determination of bisphenol A // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011. Vol. 401. Is. 9. pp. 3011–3017.
5. Dupuis A., Migeot V., Cariot A., Albouy-Llaty M., Rabouan S. Quantification of bisphenol A, 353-nonylphenol and their chlorinated derivatives in drinking water treatment plants // Environmental Science and Pollution Research. 2012, Vol. 19, Is.9, pp. 4193-4205.
6. Jinhua Li, Xingliang Song Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with in situ derivatization for determination of bisphenol A in water samples by gas chromatography-mass spectrometry // Scientific Journal of Environment Pollution and Protection. Oct. 2013, Volume 2, Is. 4, pp. 50-58.
7. Lin N., Zou Y., Zhang H. Kinetic migration studies of bisphenol-A-related compounds from can coatings into food simulant and oily foods // European Food Research and Technology. 2013, Vol. 237, Is.11. pp.1009–1019.
8. Vela-Soria F., Ballesteros O., Zafra-Gómez A., Ballesteros L., Navalón A. UHPLC–MS/MS method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives, bisphenol S, parabens, and benzophenones in human urine samples // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014, Vol.406. Is.8, pp. 3773–3785.
9. Torres A., Ramirez C., Valenzuela X., Guarda A., Galotto M. J. Experimental and theoretical study of bisphenol A migration from polycarbonate into regulated EU food simulant // European Food Research and Technology. 2015, Vol. 240, Is.8. pp. 335–343.
10. Губернский Ю.Д., Калинина Н.В. Гигиеническая характеристика химических факторов риска в условиях жилой среды // Гигиена и санитария. 2001. № 4. С. 21-24.
11. Шварцрльмюллер Э., Бругер Х. Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье / Информация об экологической политике № 185. [Электронный ресурс]. http://barley-malt.ru/wp-content/uploads/2014/03/yssledovanye-pyet_avstryja.pdf. Вена, 2011 г. 73 с. Проверено 21.09.2015

Чан Хай Данг - аспирант кафедры химии Воронежского ГАСУ. E-mail: trandang299@gmail.com.

Хорохордина Елена Алексеевна – к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ.
E-mail: chorochoordina@mail.ru.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ.
E-mail: robi57@mail.ru.

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 614.841.411: 620.1.05:666.11:699.866

А.М. Зайцев

ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОГРЕВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПРКРЫТИЙ

Проанализированы методы экспериментального исследования прогрева строительных материалов и конструкций в условиях высокотемпературного воздействия при пожарах. Предложена опытная лабораторная установка, с помощью которой можно проводить испытания прогрева металлических конструкций при различных пожарах, разрабатывать вспучивающиеся огнезащитные композиции и определять их огнезащитную эффективность.

Ключевые слова: пожар, опытная установка, металлические конструкции, вспучивающиеся огнезащитные композиции

A.M. Zaitsev

PILOT PLANT FOR RESEARCH OF HEATING OF METAL CONSTRUCTIONS AND OF EFFICIENCY OF INTUMESCENT FIRE PROTECTIVE COATINGS

The methods of experimental study of building materials warm-up and building construction under high temperature the impact of fires. A pilot plant is offered, which can be used to test the heating of metal constructions at various fires, develop intumescent of fire-resistance composition and determine their fire-resistance rating.

Keywords: fire, pilot plant, metal construction, intumescent fire-resistance compositions

Эффективным является исследование огнестойкости элементов строительных конструкций на образцах уменьшенных размеров или моделях. Это существенно упрощает оборудование экспериментальных установок и процесс исследования прогрева и огнестойкости конструкций. Во ВНИИПО такие исследования проводятся уже много лет, что подтверждает их практическую значимость. На образцах уменьшенных размеров можно исследовать огнезащитную эффективность вспучивающихся огнезащитных композиций, теплофизические характеристики материалов и их зависимость от температуры, влияние влажности на огнестойкость материалов, их склонность к взрывообразному разрушению и целый ряд других факторов.

Лабораторные установки с электрическим источником тепловой энергии просты в изготовлении и эксплуатации, малогабаритны, экономичны, легко автоматизируются, не требуют больших материальных затрат и времени. При выборе установки, образцов для экспериментальных исследований и условий проведения испытаний, прежде всего, использовалась теория подобия и моделирования [1], которая широко используется при исследовании процессов тепломассопереноса. В [1] отмечается, что для совпадения модельных лабораторных экспериментов с натурными испытаниями, определяющими безразмерными параметрами являются (для одномерной задачи)

$$\eta = x / \delta; \quad \theta = T / T_0; \quad F_0 = a\tau / \delta^2; \quad B_i = a\delta / \lambda; \quad S_i = \sigma f \delta T_0^3 / \lambda,$$

где: δ – толщина стенки; θ – безразмерная температура; T_0 – постоянная абсолютная величина начальной температуры пожара; T – абсолютная температура пламени; S_i – модифицированный критерий Стефана; σ – постоянная Стефана-Больцмана; f – эффективный угловой коэффициент при учете излучения.

Отмечается, что такое моделирование может быть экономически эффективным и в отношении материала и в отношении времени. В работе отмечается, что моделирование процессов прогрева элементов строительных конструкций в условиях огневого воздействия, при изменении хотя бы одного исходного параметра приводит к значительным трудностям технического и теоретического характера.

Из представленных соображений следует, что наиболее простое решение для испытания элементов строительных конструкций на моделях состоит в том, чтобы в исследуемой модели были сохранены: характерные размеры конструктивного элемента, материал из которого он выполнен, температурный режим в камере должен соответствовать реальному температурному режиму, а также, чтобы, выполнялись условия подобия процесса теплообмена в натурном образце и модели. Для полного совпадения температурных режимов процесса прогрева натурального образца и модели (образца уменьшенного размера) необходимо, чтобы с физической точки зрения эти процессы описывались не только одинаковыми дифференциальными уравнениями, но и чтобы строго выполнялись граничные условия. Например, для исследования прогрева конструкций типа неограниченной пластины, необходимо обеспечение одномерности теплового потока в модели и соответствующих натурному образцу условий теплообмена на границах. При этом граничные условия со стороны огневого воздействия выполняются нарастанием температуры в камере по стандартному температурному режиму с соответствующим коэффициентом теплоотдачи. С противоположной, огневому воздействию, стороны условие свободной конвекции легко выполняется без применения каких-либо технических условий. Для обеспечения одномерности теплового потока в модели (устранение тепловых потерь) можно воспользоваться широко применяемым в теплотехнических исследованиях методом компенсационных нагревателей. В некоторых случаях, например, для металлических пластин, одномерность теплового потока в модели выполняется, если отношение диаметра пластины к толщине удовлетворяет условию $d/\delta = 14-28$ [2].

С учетом вышеизложенного, была разработана лабораторная установка с электрическим нагревателем (рис. 1), которая предназначена для исследования прогрева моделей металлических конструкций в виде плоских пластин размером 200x200 мм. Печь представляет огневую камеру 1 с размером 200x200x180 мм. Футеровка камеры 2 выполнена из корундового легковеса [3] толщиной 125 мм. С внешней стороны футеровка заключена в металлическую оболочку 3; между футеровкой и оболочкой помещен листовой асбест 4. Нагревателями являются последовательно соединенные стержни из карбида кремния, позволяющие поднимать температуру в камере до 1400-1450 °С.

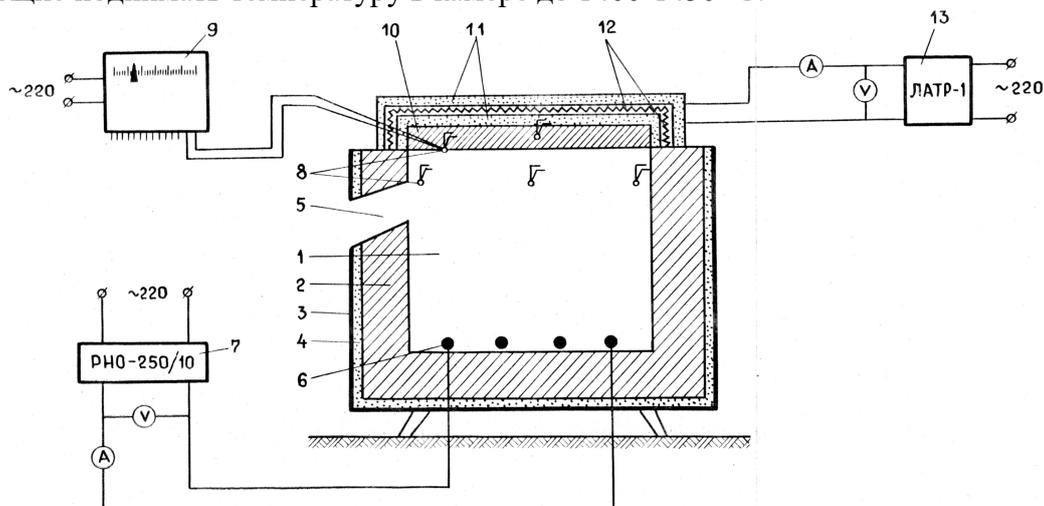


Рис 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – огневая камера; 2 – обмуровка камеры; 3 – металлический кожух; 4 – асбестовая изоляция; 5 – смотровое окно; 6 – нагревательный элемент; 7 – регулятор напряжения; 8 – термопара; 9 – прибор для регистрации температур; 10 – исследуемый образец; 11 – теплоизоляция; 12 – компенсационный нагреватель; 13 – лабораторный автотрансформатор.

Электропитание установки осуществляется через однофазный автотрансформатор 7 типа РНО – 250/10. Параметры работы нагревательных элементов контролируются амперметром и вольтметром с диапазонами измерений соответственно 0-20 А и 0-250 В. Испытываемая модель устанавливается сверху, создавая, таким образом, замкнутый объем камеры. Для фиксации исследуемой модели по углам футеровки предусмотрены выступы размером 5x5 мм. Для устранения тепловых потерь с боковых поверхностей пластин, а также с противоположной огневому воздействию стороны устанавливаются компенсационные нагреватели 12, выполненные из нихромовой проволоки диаметром 0,8 мм. Компенсационные нагреватели с обеих сторон заключены в асбестовую теплоизоляцию 12. Регулирование мощности компенсационных нагревателей производится автотрансформатором 13. Для контроля работы компенсационных нагревателей в теплоизоляционном слое между поверхностью испытываемого образца и компенсационным нагревателем устанавливаются две термопары.

В процессе испытаний температура в огневой камере и в опытных образцах измеряется с помощью хромель-алюмелевых термопар, с диапазоном измерений: 0-1100 °С. Температура в печи, с огневой камерой размером 200x200x2600 мм, контролировалась четырьмя хромель-алюмелевыми термопарами типа ТХА-13 из проволоки диаметром 0,7 мм, которая размещалась в трубках из жаростойкого материала (фарфора), и открыта на участки длиной 25 мм от горячего спая термопары. Термопары в огневой камере печи устанавливаются таким образом, чтобы их участки длиной не менее 150 мм от горячего слоя располагались на расстоянии 100 мм от нагреваемой поверхности опытного образца. Для измерения температуры обогреваемой и не обогреваемой поверхностей, а также внутри конструкций применялись хромель-алюмелевые термопары из проволоки 0,7 мм в асбестовой оплетке. Термопары устанавливались путем заглубления (зачеканки) горячего спая термопары и термоэлектродов на половину их диаметра в материал поверхностного слоя конструкции на длине, равной 30 диаметрам проволоки от спая термопары. Такой способ установки термопар устраняет утечку тепла по термоэлектродам от места измерения и сводит до минимума погрешность измерения.

Для регистрации показаний термопар применяли стационарные электронные самопишущие потенциометры типа КСП-4 (класс точности 0,25). Подключение термопар к потенциометрам осуществлялось через компенсационные провода марки МК. Контроль температурного режима в огневых камерах испытательных установок производили также по показаниям переносных пирометрических гальванометров типа МПП-054. Температура печи принималась как среднее арифметическое значение из показаний всех термопар при отклонении отдельных значений термопар не более, чем допускается стандартом. Испытания проводились по методике, в соответствии с требованиями Стандарта СЭВ 1000-78.

На установке проводилось экспериментальное исследование прогрева незащищенных металлических конструкций. Пластины для опытов вырезались на металлических ножницах размером 20x20 см. Для размещения термопар в пластинах высверливались отверстия диаметром 2,0 мм. После этого в отверстие вставлялась термопара и затем приваривалась конденсаторной сваркой или зачеканивалась (в образцы из алюминиевых сплавов). Если термопара приваривалась, то свободное пространство между стенками отверстия и термопарой замазывалось специальной пастой, изготовленной из металлической стружки и растворимого стекла.

Полученные на установке, результаты прогрева стальных пластин различной толщины сравнивались с численными расчетами и экспериментальными результатами, полученными во ВНИИПО, для температурного режима стандартного пожара. При этом получена хорошая сходимости или совпадение кривых прогрева для различных толщин металла.

В опытах исследовался прогрев пластин из стали толщиной 3, 10, 16 мм и алюминиевого сплава АМг 2П толщиной 3, 6, 10 мм, соответственно. Температурный режим в огневой камере изменялся с коэффициентами пропорциональности, равными 0,8; 1,0 и 1,2, температурному режиму стандартного пожара. При экспериментах производилось по два

опыта с каждой пластиной. Максимальное расхождение значений температур в кривых для одной толщины пластины (результаты двух опытов) по всему диапазону температур не превышало 6% , что исключало проведение дополнительных опытов. За опытное значение прогрева исследуемых пластин, в условиях огневого воздействия, принимались усреднённые величины температур (по результатам двух опытов) для одинаковых моментов времени.

Сравнивая кривые прогрева из стали и алюминиевых сплавов одинаковой толщины, было отмечено, что пластины из алюминиевых сплавов прогреваются гораздо медленнее. Так температуры 500 °С стальные пластины достигают примерно в два раза быстрее, чем пластины из алюминиевых сплавов. Это можно объяснить различием степени черноты нагреваемых поверхностей. Степень черноты шероховатых алюминиевых пластин равна 0,055, тогда как шлифованных стальных пластин равна 0,55-0,061. Таким образом, значения расходятся на порядок, что существенно влияет на темп нагрева исследуемых пластин.

Проведенные исследования по влиянию температурного режима пожара на прогрев строительных конструкций показали, что температурный режим пожара оказывает большое влияние на скорость прогрева пластин как из стали, так и алюминиевых сплавов. Для этих температурных режимов скорость прогрева пластин из стали изменяется примерно в два раза, а скорость прогрева пластин из алюминиевых сплавов изменяется примерно в три раза, соответственно изменяется и время прогрева конструкции из стали и алюминиевых сплавов до критической температуры (при этом температурный режим пожара изменяется только на 40 %).

На лабораторной установке, в соответствии была проведена серия опытов по выявлению оптимального состава растворимого стекла и наполнителей, с точки зрения огнезащитных свойств, технологичность нанесения покрытия, его огнезащитная эффективность, а также влияние толщины покрытия на скорость прогрева стальных конструкций .

Полученные оптимальные соотношения компонентов тщательно перемешивались до образования однородной пастообразной массы. Затем покрытие наносилось ровным слоем различной толщины на стальные пластины толщиной 6, 10 и 16 мм. При нанесении покрытия металлические пластины находились в горизонтальном положении.

Приготовленные таким образом образцы выдерживались 3-5 суток при комнатной температуре (17-20 °С) до равновесного состояния. Влажность изоляционных материалов оценивали путем взвешивания их проб на аналитических весах с точностью взвешивания 0,1 мг. Для высушивания проб использовался сушильный шкаф с автоматической регулировкой температуры с точностью ± 3 %. С целью ускорения подготовки образцов к испытанию, применялось их предварительное высушивание искусственным путём при температуре до 105 °С, в сушильных камерах.

Затем образцы подвергались огневому испытанию. В процессе огневого воздействия визуально отслеживалось изменение огнезащитного покрытия в процессе огневого воздействия и фиксировался процесс прогрева металла до 500 °С.

Результаты экспериментальных исследований обрабатывались, и, как пример, на рис. 2 представлены кривые прогрева стальной пластины толщиной 6 мм с различной толщиной огнезащитного покрытия. Аналогичные графики получены для стальных пластин другой толщины. Их анализ показывает, что на прогрев металла (предел огнестойкости) оказывают влияние толщина металлического слоя и толщина огнезащитного покрытия, на прогрев металла существенное влияние оказывает содержание влаги в покрытии (что в свою очередь связано с толщиной огнезащитного слоя).

В процессе огневого воздействия, огнезащитные композиции вспучиваются, с образованием мелких замкнутых воздушных объемов, обладающих очень низкой теплопроводностью. При этом толщина покрытия может увеличиться более чем в 10 раз. При соотношении компонентов, приблизительно, 10:3 и далее вспучивание происходит с образованием замкнутых воздушных объемов с размером более 1 см, что способствует возникновению в них конвективных потоков тепла со стороны огневого воздействия к металлу, а это приводит к снижению эффективности огнезащитного покрытия.

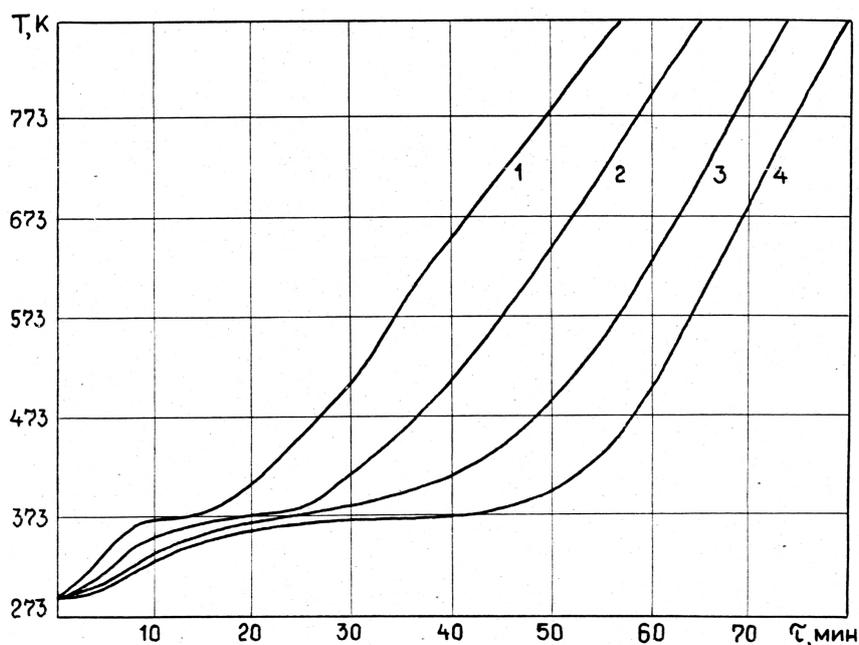


Рис. 2. Кривые прогрева стальных пластин с огнезащитным покрытием из растворимого стекла и асбеста: $\delta_M=6$ мм; и δ_{II} : 1 – 5,3 мм; 2 – 8,4 мм; 3 – 11,5 мм; 4 – 14,2 мм

Таким образом, проведенные опыты показали эффективность применения вспучивающихся композиций на основе растворимого стекла для огнезащиты стальных конструкций. Вместе с этим, эксперименты показали, что рассматриваемое покрытие в условиях огневого воздействия при достижении температуры в камере порядка 950°C начинает плавиться и стекать, оставляя металлический слой не защищенным, что способствует резкому возрастанию температуры металла. Это происходит при огневом воздействии более 60 мин, следовательно, предлагаемое огнезащитное покрытие можно рекомендовать для огнезащиты металлических конструкций с пределом огнестойкости до одного часа включительно. При этом толщина огнезащитного покрытия составляет не более 8 мм при приведенной толщине металлического стержня равной 6 мм. С целью повышения эффективности огнезащитной композиции, в процессе экспериментов, в состав указанных выше компонентов добавлялись отходы металлургического производства и отходы производства электротехнической промышленности. Оптимальное соотношение компонентов определялось по результатам серии опытов на лабораторной установке. В результате проведенных исследований получены огнезащитные композиции для стальных конструкций, которые повышают предел их огнестойкости до одного часа. На разработанные таким образом, вспучивающиеся огнезащитные композиции получены два авторских свидетельства: А.с. №1293149 и А.с. №1593135. Кроме этого, результаты исследований на представленной опытной установке использовались для разработки расчетных методов определения прогрева строительных конструкций при различных температурных режимах пожаров [3-10].

Список литературы

1. Гухман А.А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло-массообмена. - М.: Высшая школа, 1974. - 328 с.
2. Рубинчик Л.Е. Электроды с нагревателями из карбида кремния. - М.: Энергия. 1975. - 96 с.
3. Лыков А.В. Теория теплопроводности. - М.: Высшая школа, 1967. - 599 с.
4. Зайцев А.М., Черных Д.С. О системной погрешности аппроксимации температурного режима стандартного пожара математическими формулами. Пожаровзрывобезопасность. 2001. Т.20. №7. С. 14-17.

5. Грошев М.Д., Зайцев А.М. Огнестойкость и огнезащита строительных конструкций. Учебное пособие для студентов строительных специальностей. – Воронеж: Изд-во ВГАСУ. 2008.-113 с.

6. Зайцев А.М. Метод расчета прогрева многослойных конструкций путем приведения их однослойной пластине на основе модифицированного уравнения нестационарной теплопроводности Фурье. Пожаровзрывобезопасность. 2006. Т.15. № 3. С.55-61.

7. Зайцев А.М. Аналитическое решение задачи прогрева теплоизолированных стальных конструкций при пожарах. Пожаровзрывобезопасность. 2004. Т.13. № 3. С.22-29.

8. Зайцев А.М., Болгов В.А. Определение коэффициента теплоотдачи в строительные конструкции при стандартном пожаре. Гелиогеофизические исследования.2014. №9 (9). С. 49-53.

9. Зайцев А.М., Болгов В.А. Численное моделирование прогрева строительных конструкций для определения прогрева строительных конструкций. Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 20015. № 1(14). С.19-26.

10. Зайцев А.М. Оценка погрешности измерений при нестационарных процессах прогрева строительных материалов и конструкций. // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. Научный вестник. Физико-технические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. № 2(11). Воронеж, 2015. – С. 119.

Зайцев А.М. – к.т.н., доцент, профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. e-mail: zaitsev856@yandex.ru.
Тел.: 8-951-56-78-029

УДК 614.841.34 (0.75.8)

В.Т. Перцев, А.А. Леденев

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК

Представлены результаты исследований по влиянию комплексных органоминеральных добавок на изменение пожарно-технических характеристик железобетонных конструкций.

Ключевые слова: железобетонные конструкции, огнестойкость, добавки для бетона.

V.T. Pertsev, A.A. Ledenev

THE CHANGE OF FIRE-TECHNICAL CHARACTERISTICS OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURE USING COMPLEX ADDITIVES

The results of the study of influence of complex organic mineral additives on the change of fire-technical characteristics of reinforced concrete structures have been presented.

Keywords: reinforced concrete structures, fire resistance, additives for concrete.

Введение. Для модифицирования структуры бетона и улучшения его свойств применяется большое количество химических, минеральных, а также комплексных органоминеральных добавок [1], при этом не всегда учитывается их влияние на изменение пожарно-технических характеристик железобетонных конструкций. Целью данной работы является исследование влияния комплексных органоминеральных добавок различного вида и механизма действия на огнестойкость железобетонных конструкций.

Теоретическая часть. Железобетон является композиционным строительным материалов, сочетающим бетон и стальную арматуру, характеристики которых вносят свой вклад в поведение железобетонных конструкций при пожаре. В связи с этим, целью данной работы является исследование влияния комплексных органоминеральных добавок различного вида и механизма действия на огнестойкость железобетонных конструкций, с учетом изменения характеристик бетона и стальной арматуры.

В работе применялись комплексные органоминеральные добавки, обладающие ускоряющим действием и повышающие прочность бетона четырех типов [2 – 5]. Минеральными компонентами комплексных добавок служили материалы природного и техногенного происхождения: молотый кварцевый песок, молотый гранулированный шлак, молотый известняк и молотый керамический кирпич с удельной площадью поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$, а также микрокремнезем с удельной площадью поверхности $20000 \text{ м}^2/\text{кг}$. В качестве поверхностно-активного вещества использовался суперпластификатор С-3. Ускорителями твердения являлись: нитрат натрия (NaNO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), хлористый кальций (CaCl_2) и нитрит натрия (NaNO_2).

Экспериментальная часть. В ходе проведенных исследований установлено, что применение комплексных органоминеральных добавок позволяет существенно ускорить

процессы твердения и обеспечить более высокие значения прочности бетона в ранние сроки твердения по сравнению с прочностью бетона без добавок. В возрасте 28 суток прочность бетона, модифицированного комплексными органоминеральными добавками, достигала 58 МПа.

Наибольшие значения прочности бетона в возрасте 1 суток нормального твердения наблюдались при использовании добавок, включающих сульфат натрия (Na_2SO_4) при всех видах минеральных компонентов. Что касается влияния видов минеральных компонентов, входящих в состав комплексных добавок, на ускорение процессов твердения и прочность бетона, то наибольшая эффективность зафиксирована при применении молотого песка (ОМДу-1) и молотого известняка (ОМДу-3), менее эффективными являются модификаторы, содержащие молотый бой керамического кирпича (ОМДу-4) при всех видах ускорителей твердения [4,5].

Полученные высокие значения прочности бетона обусловлены формированием более плотной структуры цементного камня. При этом на эффективность действия комплексных добавок существенное влияние оказывает вид минерального и химического компонента, совместное использование которых способствует взаимному усилению эффективности действия отдельных компонентов.

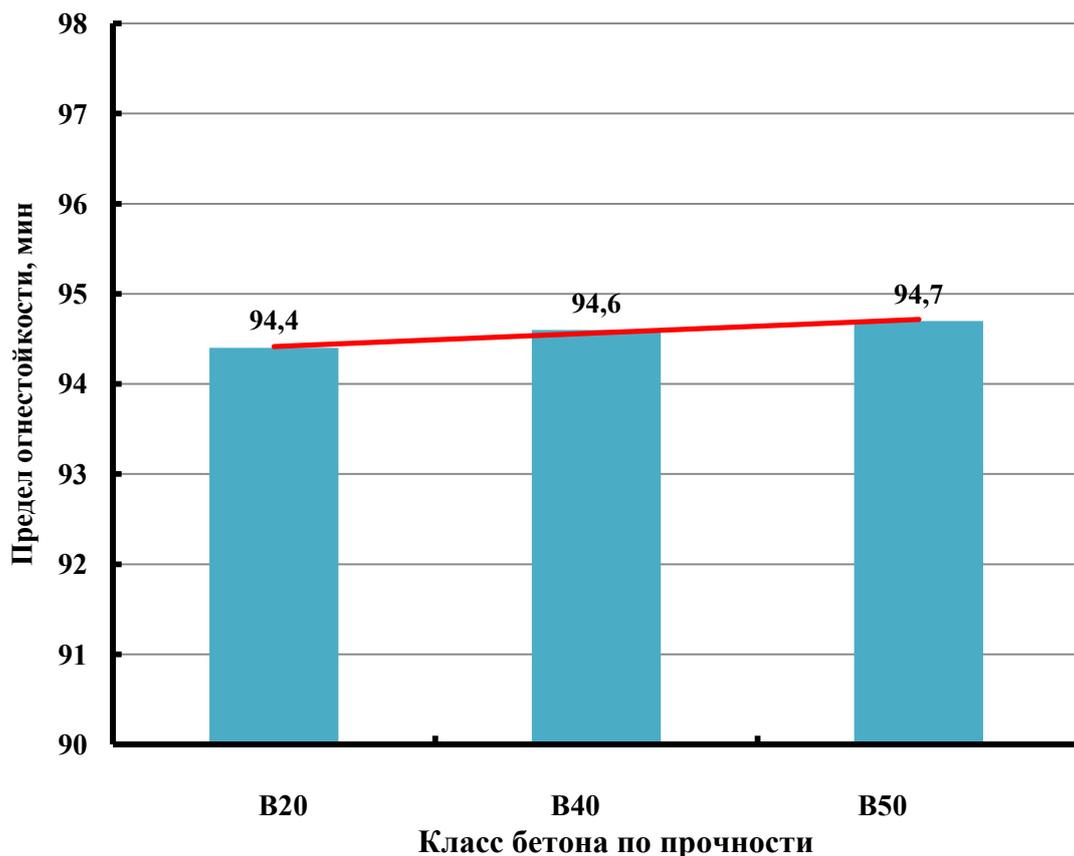


Рис. 1. Влияние класса бетона по прочности на предел огнестойкости железобетонной плиты перекрытия

На следующем этапе были определены пределы огнестойкости железобетонных конструкций с учетом улучшения прочностных свойств бетона за счет применения органоминеральных добавок. Предел огнестойкости определяли расчетно-аналитическим методом на примере плиты перекрытия и колонны (рис.1,2).

Установлено, что применение в железобетонных плитах бетона более высоко класса по прочности практически не влияет на их огнестойкость (рис. 1). Полученные данные объясняются тем, что железобетонные плиты, являются конструкциями, работающими на изгиб. При воздействии пожара потеря несущей способности плит перекрытий наступает вследствие достижения критической температуры t_{cr} рабочей арматуры. Для таких конструкций значительного увеличения предела огнестойкости можно достичь за счет увеличения толщины защитного слоя бетона, применения арматуры с более высоким классом по прочности и другими способами.

Что касается железобетонных колонн, то увеличение класса бетона по прочности за счет применения комплексных органоминеральных добавок позволяет существенно увеличить их предел огнестойкости (рис. 2). Так, использование в конструкции бетона класса В40 позволяет увеличить предел огнестойкости на 68,2 % по сравнению с конструкциями из бетона класса В20, а при использовании бетона класса В50 на 127 % (таблица). Полученные данные объясняются тем, что железобетонные колонны, являются конструкциями, работающими на сжатие. При воздействии пожара потеря несущей способности таких конструкций наступает вследствие уменьшения размеров несущего сечения в результате прогрева поверхностных слоев бетона до критической температуры. При уменьшении размеров сечения напряжения увеличиваются, и при достижении этими напряжениями величины предела прочности, конструкция утрачивает свою несущую способность.

Следовательно, при прочих равных условиях, применение в железобетонных колоннах бетона с более высоким классом по прочности на сжатие, является эффективным способом повышения предела огнестойкости.

По результатам коррозионных испытаний установлено, что наибольшая потеря массы $34,7 \text{ г/м}^2$ (рис.3) и наибольшая площадь коррозионного поражения зафиксирована у образцов арматурной стали в бетоне, модифицированном добавками ОМДу-1.3, несмотря на введение в состав добавки ингибитора коррозии NaNO_2 . Наименьшие значения потери массы $9,67 \text{ г/м}^2$ (рис.3) и площади коррозионного поражения арматуры зафиксированы в бетонах, модифицированных добавками, содержащими в качестве ускорителя твердения нитрат натрия (NaNO_3), а в качестве минерального компонента молотый известняк.

Также установлено, что использование микрокремнезема, входящего в состав комплексных органоминеральных добавок может способствовать развитию процессов коррозии арматуры в бетоне. Так, показано, что использование микрокремнезема приводит к потере массы в количестве $22,3 \text{ г/м}^2$, что в 3,5 раза больше, чем в бетоне без добавок.

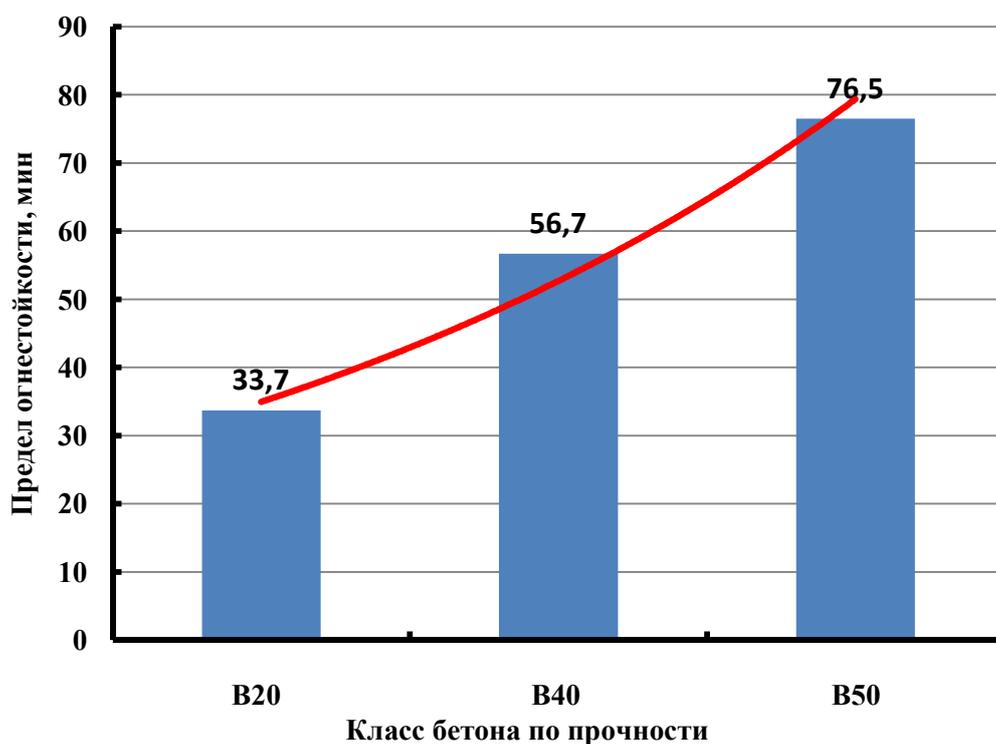


Рис. 2. Влияние класса бетона по прочности на предел огнестойкости железобетонной колонны

Таблица

Влияние класса бетона по прочности на предел огнестойкости железобетонной плиты перекрытия и железобетонной колонны

Класс бетона по прочности	Предел огнестойкости по потере несущей способности R, мин	Увеличение предела огнестойкости, мин (%)
железобетонная плита перекрытия		
B20	94,4	-
B40	94,6	0,2 (0,2)
B50	94,7	0,3 (0,3)
железобетонная колонна		
B20	33,7	-
B40	56,7	23 (68,2)
B50	76,5	42,8 (127)

Расчетно-аналитическим методом, на примере железобетонной плиты перекрытия, было установлено, что уменьшение площади сечения рабочей арматуры A_s , расположенной в нижней растянутой зоне, за счет протекающих процессов коррозии, может привести к снижению предела огнестойкости конструкции по потере несущей способности – R (рис.4).

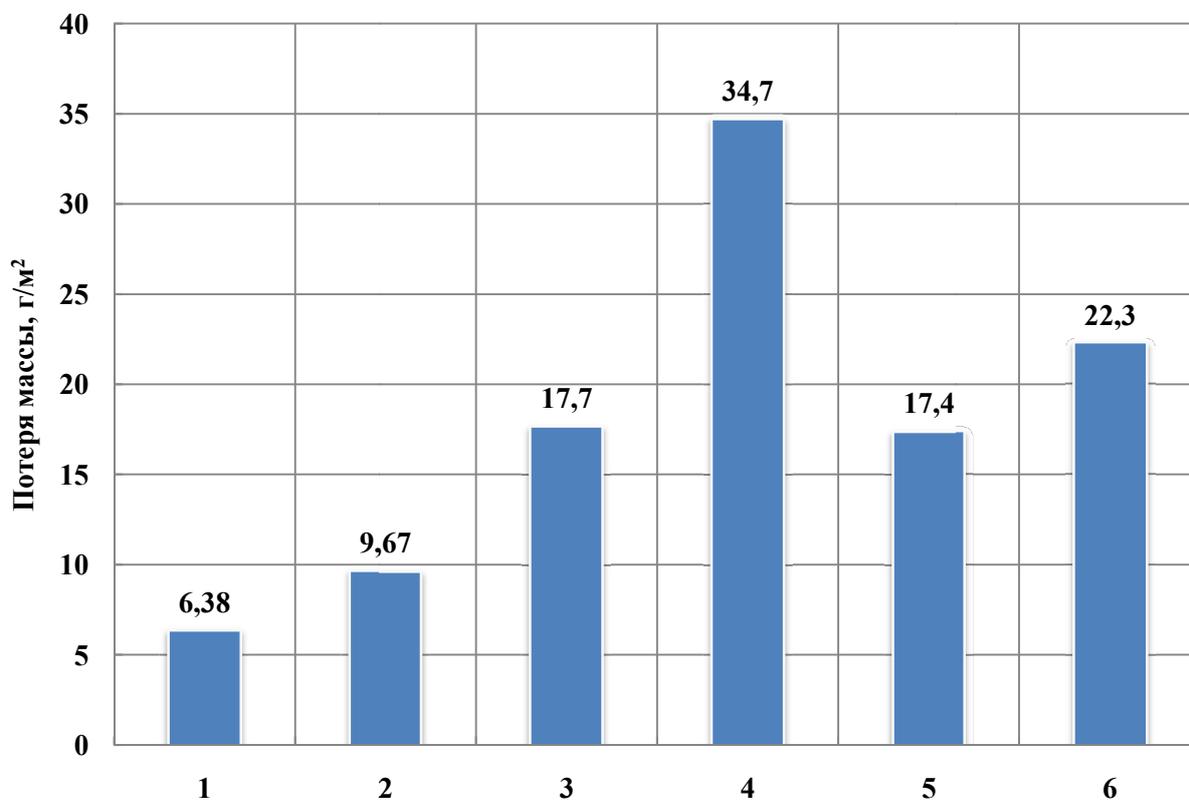


Рис. 3. Влияние вида комплексных органоминеральных добавок на потерю массы образцов арматурной стали (после 3 месяцев твердения образцов бетона в условиях попеременного увлажнения и высушивания):

1 – без добавок; 2 – с ОМДу-1.1; 3 – с ОМДу-1.2;

4 – с ОМДу-1.3; 5 – с ОМДу-3.2; 6 – микрокремнезем 25% + С-3 0,8 %

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие обобщения. Установлено, что применение комплексных органоминеральных добавок, содержащих различные виды химических и минеральных компонентов, позволяет получить бетоны с более высоким классом по прочности. Это позволяет повысить предел огнестойкости железобетонных конструкций – колонн, применение в плитах перекрытий бетона с высоким классом по прочности практически не влияет на их предел огнестойкости. В тоже время использование данных комплексных органоминеральных добавок может способствовать ускорению процессов коррозии арматурной стали, что в свою очередь может существенно влиять на долговечность и огнестойкость железобетонных конструкций.

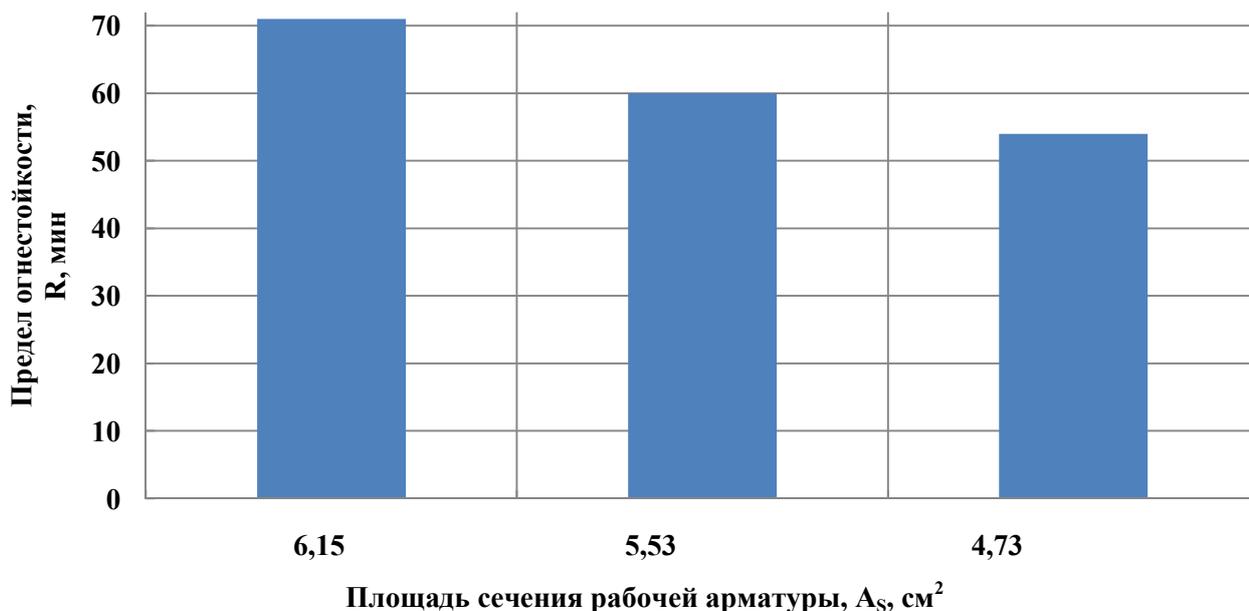


Рис. 4. Влияние площади сечения рабочей арматуры на предел огнестойкости железобетонной плиты перекрытия

Список литературы

1. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны: учеб. / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М.: АСВ, 2006. 368 с.
2. Леденев А. А. Особенности получения и применения органоминеральных добавок для бетонов с высокими физико-техническими свойствами / А.А. Леденев // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. – 2009. – № 4 (16). – С. 78 – 83.
3. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография / В.Т. Перцев, А.А. Леденев; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2012. – 136 с.
4. Перцев В.Т. Комплексные добавки для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов в условиях повышенных температур / А.А. Леденев, В.Т. Перцев, О.Б. Рудаков // Перспективы развития строительного комплекса: материалы VIII Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, молодых ученых и студентов – Астрахань: ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2014. – С. 319 – 324.
5. Леденев А.А. Комплексные модификаторы полифункционального действия для придания бетонам специальных свойств / А.А. Леденев, В.Т. Перцев, Джафар Рамадан Аль Судани // «Научный вестник ВГАСУ». Серия «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». Выпуск № 1 (8). – Воронеж, 2014. – С. 56 – 63.
6. Леденев А.А. Влияние процессов коррозии арматурной стали на долговечность и огнестойкость железобетонных конструкций / А.А. Леденев, В.Т. Перцев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. № 2 (15), 2015. С. 15 – 18

7. Леденев А.А. Повышение эффективности применения химических добавок для бетонов на основе поликарбоксилатов / А.А. Леденев, С.М. Усачев, В.Т. Перцев, О.Б. Рудаков // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. 2013. № 2 (30). С. 49-54.

Перцев Виктор Тихонович – д-р техн. наук, проф., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ, тел. 8-908-141-95-55; e-mail: peres_v@mail.ru.

Леденев Андрей Александрович – канд. техн. наук, доцент кафедры пожарной безопасности в строительстве ФГБОУ ВО «Воронежский институт ГПС МЧС России», тел.8-908-141-85-39, e-mail: ledenoff@mail.ru.

УДК 541.18

О.В. Куренкова, Г.В. Славинская

ОЦЕНКА СОРБЦИИ АНИОННОГО ПАВ НЕКАЛЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Исследована адсорбция некаля в динамических условиях в зависимости от скорости потока, концентрации сорбтива, высоты слоя загрузки

Ключевые слова: некаль, аниониты, сорбция, скорость потока

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

INVESTIGATION OF SORPTION AND DESORPTION NEKALYA IN DYNAMIC CONDITIONS

The adsorption nekalya in dynamic conditions, depending on the concentration of sorbate, the height of the layer loading, the flow velocity. Establish a frontage anionits, flow rate, while the protective effect

Keywords: nekal, sorption, anionits, flow rate, while the protective effect.

Введение. Исследованиями кинетических закономерностей поглощения некаля анионитами и равновесия его адсорбции выявлены условия, при соблюдении которых реализуется максимальная сорбционная емкость [1-5]. Однако указанные эксперименты осуществлялись в течение длительного контакта ионитов и раствора сорбтива (до 24 ч). Это обеспечивало высокую сорбционную емкость ряда анионитов. Однако в практических целях чаще всего применяют адсорберы с неподвижным слоем поглощающего материала, через который пропускают очищаемый раствор с определенной скоростью.

При внутридиффузионном лимитировании массопереноса время контакта раствора и ионита имеет большое значение. Особенно это сказывается при сорбции больших органических молекул поверхностно-активных веществ, которые, располагаясь параллельно поверхности твердой частицы, экранируют активные центры и ионогенные группы. Для того чтобы произошла диффузия молекул сорбтива вглубь зерна, необходимо время. Поэтому следует определить скорость потока, при которой высокая эффективность сорбции сочетается с достаточной производительностью адсорбера. Сопоставление кинетических и равновесных характеристик испытанных нами анионитов показало, что определенной сорбционной емкостью в отношении некаля обладают аниониты на разной полимерной матрице. Они были испытаны также в динамических условиях.

Экспериментальная часть. Подготовленные набухшие аликвоты анионитов в С1-форме загружали в стеклянные хроматографические колонки, с площадью сечения 0,5 см². Высота слоя – 10 см. Линейная скорость потока – 12 м/ч, объемная – 10 мл/мин. Скорость потока постоянно контролировали. Фильтрат отбирали фракциями объемом 100 мл в мерные колбы, то есть по 20 объемов раствора в объемах загрузки анионита. В них спектрофотометрически определяли остаточное содержание некаля, затем по разности концентраций в исходном растворе и фильтрате рассчитывали количество поглощенного анионитом вещества. По полученным данным строили выходные кривые как зависимость концентрационного отношения c/c_0 от объема пропущенного раствора, где c и c_0 – содержание некаля в фильтрате и исходном растворе.

На рис. 1 представлены таковые для низкоосновных анионитов полимеризационного типа, которые обладают сопоставимой сорбционной емкостью в статических условиях.

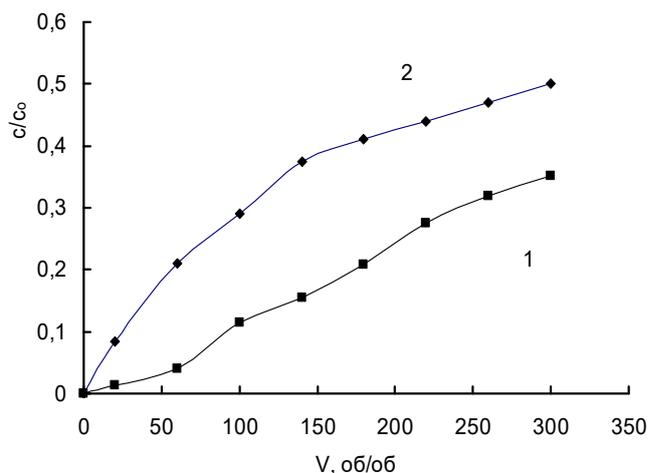


Рис. 1. Выходные кривые адсорбции некаля анионитами Wofatit AD-41 (1) и Purolite A 100 (2)

Из положения кривых следует, что сорбционная емкость по некалю у первого анионита в динамическом режиме на 30 % больше, чем у Purolite A 100. Еще больший проскок зафиксирован при фильтрации раствора некаля через аниониты АРА-5пТ и ЭДЭ-10П (рис. 2).

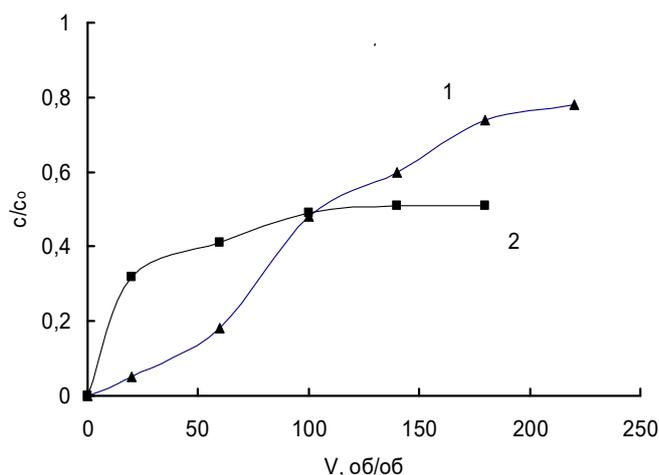


Рис. 2. Выходные кривые адсорбции некаля анионитами АРА-5пТ (1) и ЭДЭ-10П (2)

Как видно, эти аниониты, содержащие высокоосновные ионогенные группы, в динамическом режиме не обнаружили высокой сорбционной активности в отношении некаля.

Аниониты других марок - АВ-29-12П, АВ-17-2П, АН-18, ИА-3 в таком режиме обладают незначительной сорбционной емкостью, поэтому результаты их испытаний в динамических условиях мы не приводим. Наиболее перспективным оказался анионит Wofatit AD-41 в С1-форме. Поэтому он выбран для дальнейших исследований.

Зависимость сорбции некаля от скорости потока исследовали в интервале линейной скорости 5-12 м/ч. Раствор некаля с концентрацией 85,0 мг/л (0,25 ммоль/л) пропускали через загрузку анионита высотой 10 см. Выходные кривые сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 показаны на рис. 3.

Как и ожидалось, уменьшение скорости фильтрации раствора способствует увеличению динамической сорбционной емкости анионита. То есть, при сокращении времени контакта сорбтива и анионита, сорбированные к этому моменту молекулы не успевают продиффундировать с поверхности гранулы в поровое пространство, в результате

чего проскок сорбтива увеличивается. При этом время защитного действия слоя заметно сокращается.

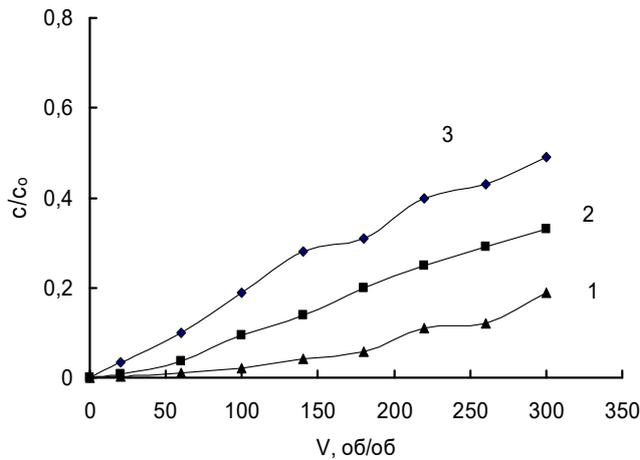


Рис. 3. Выходные кривые адсорбции некаля анионитом Wofatit АД-41 при линейной скорости потока: 5 (1), 8,5 (2) и 12 (3) м/ч

Адсорбер работает до определенного, разрешенного регламентом производства проскока удаляемого вещества в фильтрат. Обычно это значения $c/c_0=0,05\div 0,1$. Объем очищенной воды при увеличении скорости потока уменьшается, что следует из положения кривых на рис. 4.

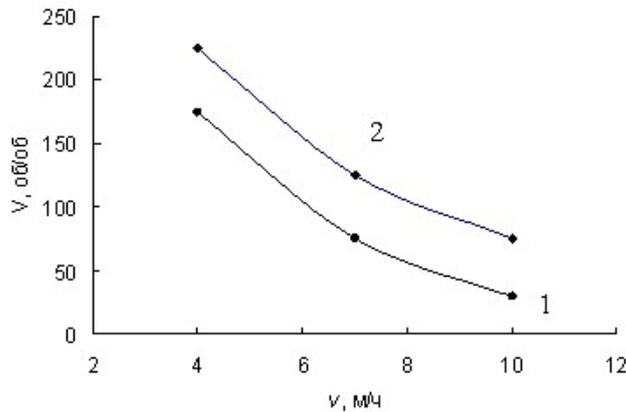


Рис. 4. Зависимость объема очищенной воды от скорости потока при разной проскоковой концентрации (c/c_0) некаля: 1- 0,1; 2 - 0,05

Как видно из приведенных данных (рис. 4), скорость потока играет, возможно, важнейшую роль при сорбции АПАВ анионитами. Повышение скорости фильтрации приводит не только к уменьшению объема очищенной воды, но и к снижению эффективности сорбционного процесса. Можно рассчитать время защитного действия слоя данного анионита высотой 10 см при разной скорости потока (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость адсорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 от скорости потока

V, м/ч	Объем фильтрации (мл) до $c/c_0=0,1$	Время защитного действия слоя, мин	Коэффиц. защитного действия, мин/см	Адсорбция некаля, мг/мл ионита
4,8	225	47,0	4,7	25,0
8,4	125	14,8	1,5	21,0
12,0	75	6,5	0,7	17,3

Из этих данных следует, что скорость потока значительно влияет на эффективность адсорбции некаля. Так, увеличение параметра V в 1,75 раза (с 4,8 до 8,4 м/ч) уменьшает объем очищенной воды почти в два, а коэффициент защитного действия – в три раза. Особенно наглядно видно ухудшение адсорбции при сравнении величины поглощения некаля одним мл ионита за весь фильтроцикл, в котором пропущено 300 объемов раствора через один объем загрузки (табл. 1).

При изучении зависимости адсорбции от концентрации некаля в динамических условиях, его растворы с содержанием 0,25 и 0,47 моль/л пропускали со скоростью 12 м/ч через слой ионита высотой 15 и 20 см. Выходные кривые представлены на рис. 5 и 6.

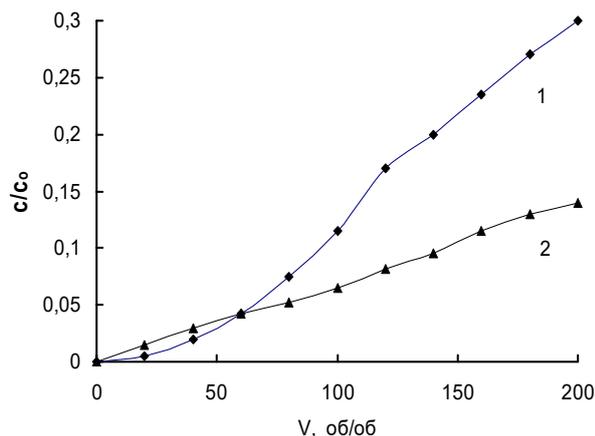


Рис. 5. Выходные кривые адсорбции некаля из растворов с концентрацией 0,47 (1) и 0,25 (2) моль/л слоем анионита Wofatit AD-41 высотой 15 см

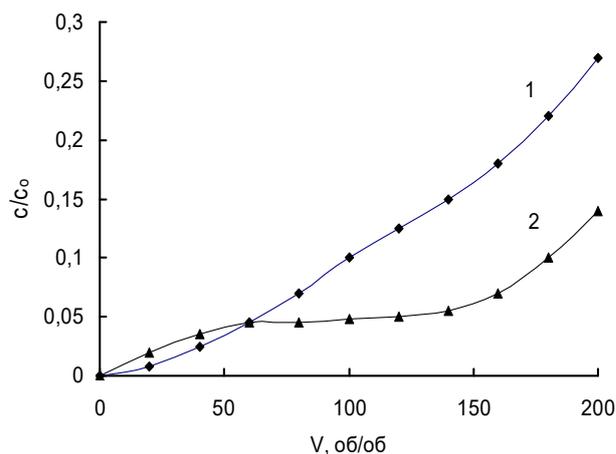


Рис. 6. Выходные кривые адсорбции некаля из растворов с концентрацией 0,47 (1) и 0,25 (2) моль/л слоем анионита Wofatit AD-41 высотой 20 см

Судя по форме выходных кривых адсорбции некаля анионитом при разной высоте слоя, прослеживается определенная зависимость: в начале фильтроцикла пропуск сорбтива в фильтрат при сорбции из более концентрированного раствора меньше, чем из разбавленного. Такая ситуация прослеживается при пропускании примерно 60÷70 объемов раствора в расчете на один объем загрузки в обеих сериях эксперимента. Причем эта зависимость наблюдается как при высоте слоя загрузки 15 см, так и при его высоте 20 см.

Это явление можно объяснить тем, что изотерма адсорбции некаля анионитом выпуклая, следовательно, сорбция должна возрастать с увеличением концентрации раствора, что и фиксирует выходная кривая в начале фильтроцикла: пропуск некаля в фильтрат из раствора более концентрированного меньше, чем из раствора разбавленного.

Когда насыщение анионита достигает определенного уровня, пропуск некаля более резко возрастает в растворе высокой концентрации, и кривые пересекаются. Причина в том, что при большем содержании некаля поверхность твердой фазы заполняется быстрее. Так как в данной системе имеет место внутридиффузионное лимитирование сорбционного процесса [2], молекулы некаля с поверхности гранул анионита не успевают распределиться по объему зерна, поэтому на поверхности мало вакантных мест, в результате чего пропуск вещества в фильтрат возрастает. Это обстоятельство сказывается и на величине удельной адсорбции некаля из одинакового объема раствора (1500 мл), что показано в табл. 2.

Сорбция некаля из растворов разной концентрации

Параметры	Концентрация некаля, мг/л			
	94,2		165,0	
Высота слоя, см	15	20	15	20
Объем загрузки, мл	7,5	10,0	7,5	10,0
Адсорбция, мг/мл	17,3	14,0	28,0	22,7

В данном эксперименте время контакта раствора и твердой фазы было одинаковым, поэтому заполнение ионита определялось только концентрацией некаля. Как видно, величина удельной адсорбции возрастает с ростом концентрации.

Этот вывод чрезвычайно важен для реальной технологии. Тот факт, что поглощение некаля слоем анионита в динамических условиях из растворов при росте концентрации возрастает, свидетельствует о том, что в случае колебаний степени загрязнения воды некалем, последний будет удаляться из жидкости с высоким эффектом. То есть при повышении его содержания в воде качество очистки не снизится. Это обстоятельство обусловлено тем, что изотерма адсорбции выпуклая.

Ресурсные эксперименты в динамическом режиме заключались в проведении 15 циклов сорбции-десорбции некаля.

Адсорбированные анионитами органические вещества, в силу особенностей взаимодействия с ионогенными группами или инертной матрицей, а также вследствие возможных стерических затруднений не всегда полностью десорбируются из фазы ионита [6]. После того, как глубокие поры будут заполнены поглощаемым веществом, в сорбционном процессе будут участвовать только доступные сорбтиву поверхности пор. Поэтому, по достижении такого состояния, можно ожидать стабильных результатов адсорбции.

Для того, чтобы определить, каким образом изменяется эффективность адсорбции во времени при пропускании растворов некаля, проведено 15 фильтроциклов при одинаковой линейной скорости потока – 12 м/ч, в продолжении которых объем раствора был равным 1500 мл, объем ионита – 5 см, высота слоя – 10 см. При этом все эксперименты проведены на одной и той же загрузке анионита Wofatit AD-41 в C1-форме, что можно рассматривать как ресурсные испытания анионита.

На свежей порции анионита вначале осуществили фильтроцикл, в котором объем рабочего раствора составил 1000 объемов в объемах анионита. Фильтрат отбирали фракциями по 100 мл, то есть 20 об/об, в которых определяли остаточную концентрацию некаля спектрофотометрически по градуировочным зависимостям при разных длинах волн, которые подбирали в зависимости от содержания некаля в растворе. При низких концентрациях использовался график зависимости оптической плотности при длине волны 230 нм, при более высоких – 300÷330 нм, что позволяло измерять оптическую плотность без разбавления и избежать возможных при этом ошибок.

Выходная кривая получена в данном эксперименте с двумя интервалами продолжительностью 2 суток каждый (рис. 7).

Очевидно, во время паузы поверхность анионита освобождается от молекул некаля, которые перемещаются в твердую фазу. После паузы наблюдается более резкое возрастание концентрации некаля в фильтрате, что является следствием заполнения приповерхностных слоев сорбента. Дифференцированный расчет адсорбции и эффективности процесса показал, что к третьему этапу работы слоя суммарная адсорбция уменьшилась с 15,8 до 13,6 и 7,8 мг/мл соответственно. При этом эффективность процесса составила 92, 77 и 73 %.

На рис. 8 приведены выходные кривые адсорбции некаля из растворов с концентрацией $84 \div 100$ мг/л ($0,25 \div 0,29$ ммоль/л) в рабочих циклах 3, 5, 10 и 15 при скорости потока 12 м/ч.

После регенерации загрузки колонки раствором NaOH концентрации 0,5 или 0,25 моль/л слоем поглощалось некаля $100 \div 115$ мг, то есть $10 \div 11,5$ мг/мл анионита. Этот результат сохранялся в течение 15 циклов сорбции-десорбции

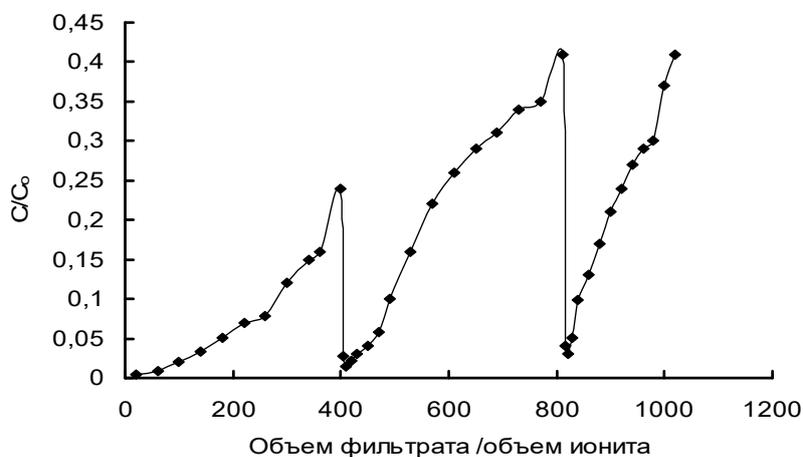


Рис. 7. Адсорбции некаля анионитом Wofatit AD-41-C1 с двумя паузами в течение фильтроцикла

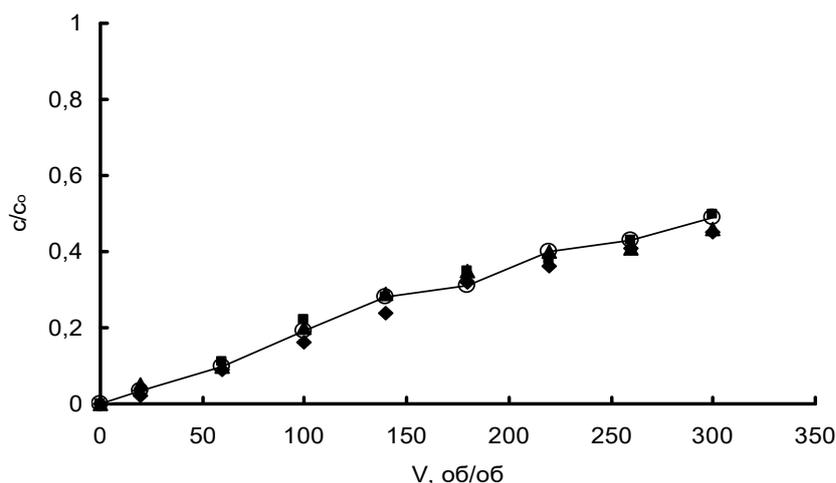


Рис. 8. Выходные кривые сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41 в 3, 5, 10 и 15 циклах адсорбции

Экспериментальные точки на кривых близко расположены друг другу, причем в некоторых циклах они совпадают. Несмотря на небольшой использованный объем сорбента и высоту (10 см), эффективность сорбции из 300 объемов раствора не была ниже 72 %. При этом 20 % раствора очищается на 90 %. Необходимо отметить, что эти 15 циклов проведены на довольно большой скорости фильтрации - 12 м/ч. Например, при использовании активных углей считается целесообразной скоростью потока $5 \div 6$ м/ч [7]. То есть данные испытания осуществлены в достаточно жестком режиме. При уменьшении производительности колонки можно достигать практически полного удаления некаля из раствора (на уровне ПДК=0,5 мг/л).

Выводы. Таким образом, исследования сорбции некаля в динамических условиях позволили установить влияние скорости потока, высоты слоя сорбента и его содержания в обрабатываемой воде на динамическую рабочую обменную емкость, то есть в конечном итоге на эффективность очистки воды от некаля.

Выявленные закономерности позволяют обоснованно рекомендовать при проведении очистки воды линейную скорость фильтрации ≤ 7 м/ч, высоту загрузки ионита в фильтре не менее $120 \div 150$ см. Предполагается, что даже значительные колебания концентрации некаля

в очищаемой воде в течение фильтроцикла не будут заметно влиять на эффективность очистки.

Полученные данные показали возможный путь углубления сорбционной очистки воды от АПАВ при увеличении их количества в воде, например путем изменения внешних параметров: увеличением высоты слоя ионита в фильтре, снижением скорости потока, повышением температуры, отсевом из фильтрующей загрузки гранул большого размера.

Список литературы

1. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Взаимодействие анионного ПАВ некаля с поликонденсационными анионитами на эпихлоргидриновой матрице // Научн. вестник Воронеж. гос. архитектур. - строит. ун-та. Серия: Физико-хим. проблемы строит. материаловедения и высокие технологии. 2011. Вып. № 3-4, 2011. С. 97-104
2. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Механизм сорбции анионных ПАВ анионитами на стирольной основе // Научн. вестник Воронеж. гос. архи-тект.-строит. ун-та. Серия: Физико-хим. проблемы строит. материаловедения и высокие технологии. 2011. Вып. № 3-4. С. 86-96.
3. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Кинетика сорбции анионного ПАВ анионита на эпихлоргидриновой матрице // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 204-208.
4. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Выбор анионита для удаления из воды некаля по кинетическим характеристикам его сорбции // Научный вестник Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-та. Серия: Строительство и архитектура. 2012, № 3 (27). С. 56-65.
5. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 4. С. 521-528.
6. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. - М.: Химия, 1980. 256 с.
7. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., учитель химии кадетского корпуса (инженерной школы) ВУНЦ ВВС «ВВА» E-mail: kovov84@mail.ru.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., проф. кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@mail.ru.

УДК 699.81:614.84:536.21

А.М. Зайцев

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССАХ ПРОГРЕВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ

Предложена методика расчета погрешности измерений при нестационарном процессе прогрева металлических конструкций, со вспучивающимся огнезащитным покрытием, до критической температуры. Приведен пример расчета.

Ключевые слова: пожар, опытная установка, металлические конструкции, вспучивающиеся огнезащитные композиции, погрешность измерений

А.М. Zaitsev

ESTIMATING OF MEASUREMENT ERROR AT NON-STATIONARY PROCESSES OF HEATING PROCESS BUILDING MATERIALS AND CONSTRUCTION

The method of calculating the measurement error in the non-stationary process of heating of metal constructions, with intumescent fire protective coatings, to the critical temperature. An example of calculation is given.

Keywords: fire, pilot plant, metal construction, intumescent fire-resistance compositions, measurement error

В научной литературе и инструкциях по проведению экспериментальных исследований отсутствуют расчетные методы определения погрешности определения предела огнестойкости, и как следствие определение времени прогрева строительных конструкций до критической температуры в процессе огневого воздействия.

В данной работе рассчитана оценка погрешности измерений прогрева огнезащитных стальных конструкций, которая производилась в соответствии с методикой, изложенной в [1]. При этом среднеквадратичная погрешность результата серии n измерений S определяется по формуле

$$S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где: y_i – результат отдельного измерения; \bar{y} – среднееарифметическое значение измеряемой величины, определяемое по формуле

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n y_i, \quad (2)$$

где: $(\bar{y} - y_i)$ – погрешности отдельных измерений.

Для оценки точности результата измерений необходимо указать число измерений n , среднеквадратическую погрешность $S(y)$ и надёжность α – вероятность попадания истинного значения измеряемой величины в определённый доверительный интервал Δy .

Границы доверительного интервала Δy определяются с помощью коэффициента Стьюдента t_α , который зависит от числа измерений n и коэффициента надёжности α (мы принимаем $\alpha = 0,95$).

$$\Delta y = t_\alpha(n) \times \frac{S(y)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Истинное значение измеряемой величины y заключено в интервале $(\bar{y} - \Delta y, \bar{y} + \Delta y)$.

Относительная погрешность результата серии измерений связана со среднеквадратичной погрешностью $S(y)$ соотношением, следующим из (3)

$$\varepsilon = t_{\alpha}(n) \times \frac{S(y)}{y \times \sqrt{n}} \times 100\% \quad (4)$$

Формулу (6.4), записанную в виде

$$n = \left[\frac{t_{\alpha} \times S(y)}{y \times \varepsilon} \times 100\% \right]^2 \quad (5)$$

можно использовать для оценки числа n повторных измерений по заданной относительной погрешности ε (в %). Если известна среднеквадратичная погрешность $S(y)$ (по N заранее проведённым наблюдениям, t_{α} в этом случае, соответствует $N - 1$ степеням свободы).

Исключение грубых ошибок и промахов производится по соответствующим статистическим критериям совместимости с исходным предложением о нормальном законе распределения погрешности. Например, по критерию Груббса [1] вычисляется величина

$$v_{\max} = \frac{|y_{\max} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{n-1}{n} \times S(y)}} \quad \text{или} \quad v_{\min} = \frac{|y_{\min} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{n-1}{n} \times S(y)}}$$

и производится сравнение, полученных $v_{\max, \min}$, с максимально возможным отклонением

$$v = \frac{|y - M(y)|}{\sqrt{\frac{n-1}{n} \times \sigma(y)}}$$

которое может быть подсчитано теоретически, исходя из нормального закона распределения измеряемой величины y . Максимум v зависит от надёжности α и числа измерений и практически определяется по соответствующим таблицам [1].

В случае, если $v_{\max, \min} < v$, то данное значение y_{\max} или y_{\min} совместно с исходным предложением о нормальном законе распределения и этот результат включается в серию измерений. Если же $v_{\max, \min} > v$, соответствующий результат y_{\max} или y_{\min} исключается как промах.

Используя эти сведения, была произведена обработка результатов серии $n=12$ измерений микрометром с ценой деления 0,01 мм толщин трех металлических пластин (моделей стальных конструкций). Все результаты оказались однородными в смысле критерия Груббса (грубых ошибок не было).

Для каждой пластины были подсчитаны среднеарифметические значения и соответствующие среднеквадратичные погрешности:

$$\begin{aligned} \bar{\delta}_1 &= 6,081 \text{ мм} & S(\delta_1) &= 0,0096 \text{ мм} \\ \bar{\delta}_2 &= 10,125 \text{ мм} & S(\delta_2) &= 0,0098 \text{ мм} \\ \bar{\delta}_3 &= 15,983 \text{ мм} & S(\delta_3) &= 0,0073 \text{ мм} \end{aligned}$$

Максимальная абсолютная погрешность может быть подсчитана как доверительный интервал для ошибки измерения толщины с максимальной дисперсией S^2 при числе наблюдений $n = 12$ и доверительной вероятности $\alpha = 0,95$

$$\Delta \delta_{\max} = t_{\alpha} \times \frac{S_{\max}(\delta)}{\sqrt{n}} = 2,2 \times \frac{0,0098}{\sqrt{12}} = 0,00622 \text{ мм} \quad (6)$$

Максимальная относительная ошибка при определении толщин металлических пластин

$$\varepsilon\delta_{\max} = \frac{\Delta\delta_{\max}}{\delta_{\min}} \times 100\% = \frac{0,00622}{6,081} \times 100\% = 0,102\%$$

Определим величину погрешности при измерении относительной избыточной температуры стальных пластин в условиях воздействия стандартного пожара. Прологарифмировав выражение для коэффициента теплоотдачи (2), получим

$$\ln\theta = \frac{\alpha \times \tau}{c \times \rho \times \delta} \quad (7)$$

После дифференцирования будем иметь

$$\frac{d\theta}{\theta} = -\frac{\tau \times d\alpha}{c \times \rho \times \delta} - \frac{\alpha \times d\tau}{c \times \rho \times \delta} + \frac{d^2 \times \tau \times c}{c^2 \times \rho \times \delta} + \frac{\alpha \times d \times \tau \times c}{c \times \rho^2 \times \delta} + \frac{\alpha \times d \times \tau \times \delta}{c \times \rho \times \delta^2}$$

Заменив дифференциалы $d\theta$, $d\tau$, $d\alpha$, dc , $d\rho$, $d\delta$ величинами абсолютных погрешностей $\Delta\theta$, $\Delta\tau$, $\Delta\alpha$, Δc , $\Delta\rho$, $\Delta\delta$ и знак (-) на (+), получим формулу для определения максимальной относительной погрешности измерения относительной температуры

$$\Delta\chi = \frac{\tau \times \Delta\alpha}{c \times \rho \times \delta} + \frac{\alpha \times \Delta\tau}{c \times \rho \times \delta} + \frac{\alpha \times \tau \times \Delta c}{c^2 \times \rho \times \delta} + \frac{\alpha \times \tau \times \Delta\rho}{c \times \rho^2 \times \delta} + \frac{\alpha \times \tau \times \Delta\delta}{c \times \rho \times \delta^2} \quad (8)$$

Входящие в формулу (7.8) значения параметров определяем из следующих соображений. Максимальная абсолютная погрешность измерения толщин пластин согласно (6.6) равна $\Delta\delta_{\max} = 0,00000622$ м. Плотность стали, согласно [2], равна $\rho = 7\,800$ кг · м⁻³; $\Delta\rho = 5$ кг · м⁻³. Критическая температура для металлических конструкций составляет в среднем 500 °С. Коэффициент удельной теплоёмкости, согласно [2], принимаем равным

$$c_{\max} = 0,68 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \times ^\circ\text{C}}; \quad \Delta c = 0,034 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \times ^\circ\text{C}}.$$

Для пластины толщиной 0,006 м время достижения температуры 500 °С составляет 10 мин. Ошибка при отсчете времени по секундомеру равна половине деления шкалы, что составляет $\Delta\tau = \pm 0,1$ сек. Коэффициент теплоотдачи, в соответствии [3], равен $\alpha = 52,34$

$$\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times ^\circ\text{C}}; \quad \Delta\alpha = 5,23 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \times ^\circ\text{C}}.$$

Подставляя эти значения в формулу (8), получим максимальную относительную погрешность эксперимента

$$\begin{aligned} \Delta\chi = & \pm \frac{10 \times 5,23 \times 3,6}{60 \times 0,68 \times 7800 \times 0,006} + \frac{52,34 \times 3,6 \times 0,1}{3600 \times 0,68 \times 7800 \times 0,006} + \\ & + \frac{52,34 \times 10 \times 0,034 \times 3,6}{60 \times 0,68^2 \times 7800 \times 0,006} + \frac{52,34 \times 3,6 \times 10 \times 5}{60 \times 0,68 \times 7800^2 \times 0,006} + \\ & + \frac{52,34 \times 3,6 \times 10 \times 0,0000062}{60 \times 0,68 \times 7800 \times 0,006^2} = \pm 0,09860 + 0,00016 + 0,04934 + \\ & + 0,00063 + 0,001028 = \pm 0,1497 = 14,97\% \end{aligned}$$

Таким образом, погрешность измерений для нестационарных температурных режимов не превышает 15%, что отвечает требованиям стандартов при проведении исследований

прогрева строительных конструкций при огневом воздействии. Полученные результаты использовались при исследовании прогрева строительных конструкций при различных пожарах [3-8].

Список литературы

1. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. - М.: Наука, 1970. - 239 с.
2. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчет теплового режима твердых тел. –Л.: Энергия. 1968. -304 с.
3. Романенко П.Н., Кошмаров Ю.А., Башкирцев М.П. Термодинамика и теплопередача в пожарном деле. – М.: Издательство ВИПТШ МВД СССР, 1977. – 415 с.
4. Зайцев А.М., Черных Д.С. О системной погрешности аппроксимации температурного режима стандартного пожара математическими формулами. Пожаровзрывобезопасность. 20011. Т.20. №7. С. 14-17.
5. Грошев М.Д., Зайцев А.М. Огнестойкость и огнезащита строительных конструкций. Учебное пособие для студентов строительных специальностей. – Воронеж: Изд-во ВГАСУ. 2008.-113 с.
6. Зайцев А.М. Метод расчета прогрева многослойных конструкций путем приведения их однослойной пластине. Пожаровзрывобезопасность. 2006. Т.15.№3. С.55-61.
7. Зайцев А.М. Аналитическое решение задачи прогрева теплоизолированных стальных конструкций при пожарах. Пожаровзрывобезопасность. 2004. Т.13.№3. С.22-29.
8. Зайцев А.М. Опытная установка для исследования прогрева металлических конструкций и эффективности вспучивающихся огнезащитных покрытий. // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. Научный вестник. Физико-технические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. № 2(11). Воронеж, 2015. – С. 99.

Зайцев А.М. – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: zaitsev856@yandex.ru.
Тел.: 8-951-56-78-029

УДК 338.2

Е.А. Жидко, В.С. Муштенко

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ АЛГОРИТМА ИССЛЕДОВАНИЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКОНОМИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

В статье рассматривается возможность обеспечения защищённости приоритетных объектов, заданных национальной доктриной, от угроз нарушения их информационной безопасности в контексте противоборства договаривающихся сторон на политической арене и конкурентной борьбы между ними в социально-эколого-экономическом аспекте.

Ключевые слова: *информационная безопасность, научно-методическое обеспечение, системное моделирование*

A SYSTEMATIC APPROACH TO THE FORMATION OF ALGORITHM RESEARCH OF INFORMATION SECURITY OF ECONOMICALLY IMPORTANT AND ECOLOGICALLY DANGEROUS OBJECTS

E.A. Zhidko, V.S. Mushtenko

The article considers the possibility of providing protection of priority sites defined by the national doctrine, from threats to their information security in the context of the confrontation between the Contracting parties in the political arena and the competition between them in the socio-ecological-economic aspect.

Keywords: *information security, scientific and methodological support, system simulation*

Одной из актуальных проблем Российской Федерации является обеспечение её информационной безопасности в условиях XXI века. Под информационной безопасностью (ИБ) понимается состояние защищённости её национальных интересов в информационной сфере, определяющихся совокупностью сбалансированных интересов личности, общества, государства (ЛОГ).

Проблема состоит в том, что необходимо обеспечить защищённость приоритетных объектов, заданных национальной доктриной [5], от угроз нарушения их ИБ в контексте противоборства договаривающихся сторон на политической арене и конкурентной борьбы между ними в социально-эколого-экономическом аспекте в условиях информационной войны [1,9,10].

Под приоритетными объектами (объекты защиты) будем понимать экономически важные и экологически опасные производства (объекты). Экономически важными производствами целесообразно считать те из них, которые способны обеспечить: потребности ЛОГ в необходимом и достаточном уровне, качестве и безопасности жизни; их устойчивое антикризисное развитие в новых условиях XXI века. Экологически опасными являются те экономически важные производства, которые оказывают на окружающую среду антропогенное воздействие, уровень которого превышает нормы экологической безопасности, создаёт угрозы качеству и безопасности жизни человека и природы.

В интересах обеспечения информационной безопасности России, её хозяйствующих субъектов действуют: государственная информационная политика [4], доктрина информационной безопасности Российской федерации [5], федеральные законы о защите различных видов тайн.

Анализ их содержания показал, что актуальной проблемой является необходимость обеспечения защищённости приоритетных объектов, заданных доктриной, от угроз нарушения их информационной безопасности с негативными последствиями в названном выше контексте, аспекте и условиях.

В Доктрине ИБ Российской Федерации в качестве одного из главных недостатков накопленной базы знаний и ресурса по проблеме отмечается: «противоречивость и неразвитость правового регулирования общественных отношений в информационной сфере, которые приводят к серьезным негативным последствиям» для ЛОГ и самого объекта защиты (ОЗ), его системы информационной безопасности (СИБ).

Цель устранения недостатка – обеспечение безопасного и устойчивого (антикризисного) развития ОЗ, его СИБ, как функции его конкурентоспособности. Аргументом такого развития является своевременное обеспечение лиц, принимающих решение по обеспечению защищённости объекта, необходимой и качественной информацией о реально складывающейся и прогнозируемой обстановке в его внешней и внутренней среде в меняющихся условиях XXI века. Своевременность получения качественной информации является функцией защищённости объекта от угроз нарушения его ИБ [2,3,6].

Анализ целесообразности применения накопленной базы знаний и ресурса для разрешения проблемы обеспечения ИБ ОЗ, его систем и средств привел к выводу о необходимости разработки теоретических основ системного математического моделирования ИБ ОЗ, их СИБ. Согласно требованиям доктрины, они должны быть предназначены для создания эффективного научно-методического обеспечения (НМО) программы исследований состояния защищённости названных объектов от угроз нарушения их ИБ с негативными последствиями для ЛОГ и их самих. Программа должна базироваться на едином алгоритме и единой шкале оценки защищённости [11].

На рис. 1. представлен алгоритм разработки научно-организационного замысла исследований по проблеме ИБ ОЗ [7,8].

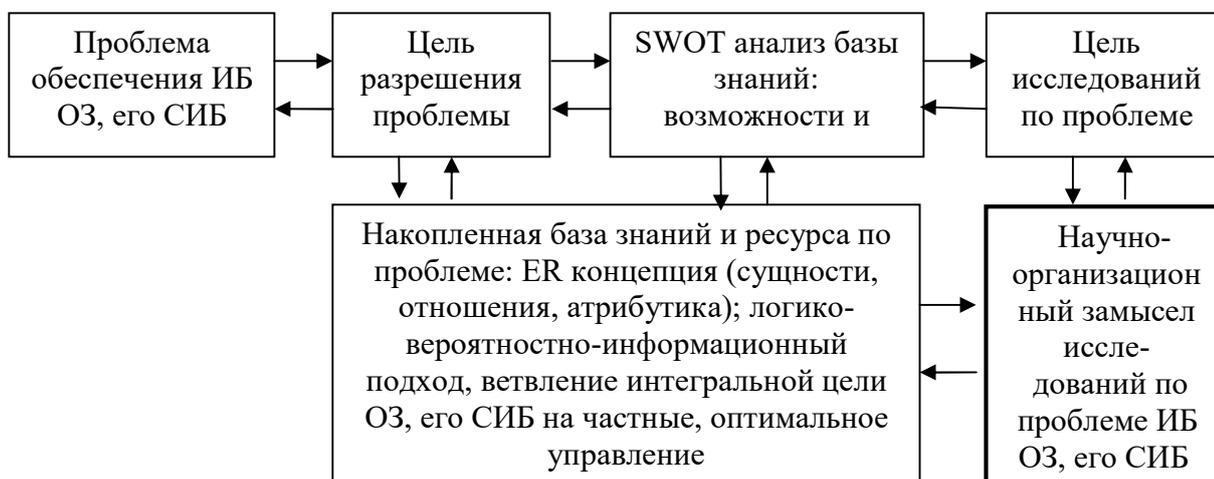


Рис. 1. Алгоритм разработки научно-организационного замысла исследований по проблеме ИБ ОЗ, его СИБ, где SWOT – анализ сильных и слабых сторон базы знаний и ресурса по проблеме, их возможности и угрозы

В процессе разработки замысла необходимо руководствоваться требованиями, которые обеспечивают единый подход к исследованиям. Он базируется на разработке парадигмы (концепция, принципы, методология, алгоритмы, методы) и внедрении логико-вероятностно-информационного подхода, ветвлении интегральной цели объекта на частные, оптимизации способов и средств достижения цели [1,6].

За основу для формирования единого алгоритма исследований ИБ принята методология (рис. 2.), сложившаяся в теории антикризисного управления на основе инноваций, исследования систем управления и управленческого консультирования [1].

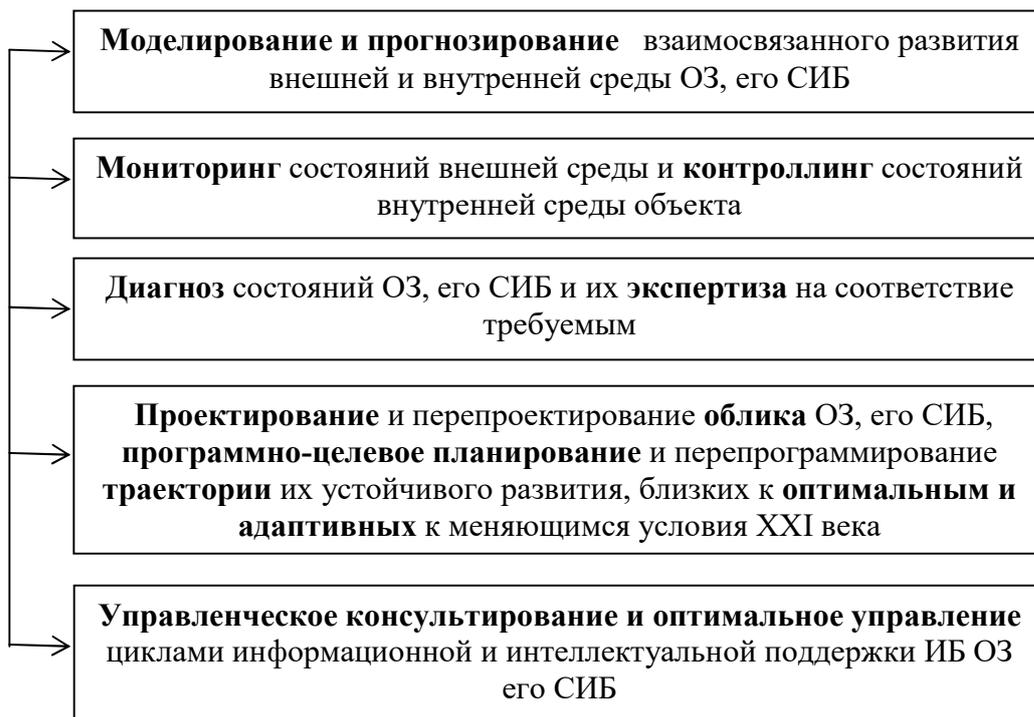


Рис. 2. Методология исследований по проблеме ИБ ОЗ, его СИБ: единый алгоритм

Реализацию такого алгоритма предложено обеспечить на основе формирования единой шкалы оценки эффективности СИБ (рис. 3). Разработка такой шкалы базируется на адаптации методологии оценки состояний объектов в рассматриваемой предметной области, сложившейся в теории эвентологии [3].

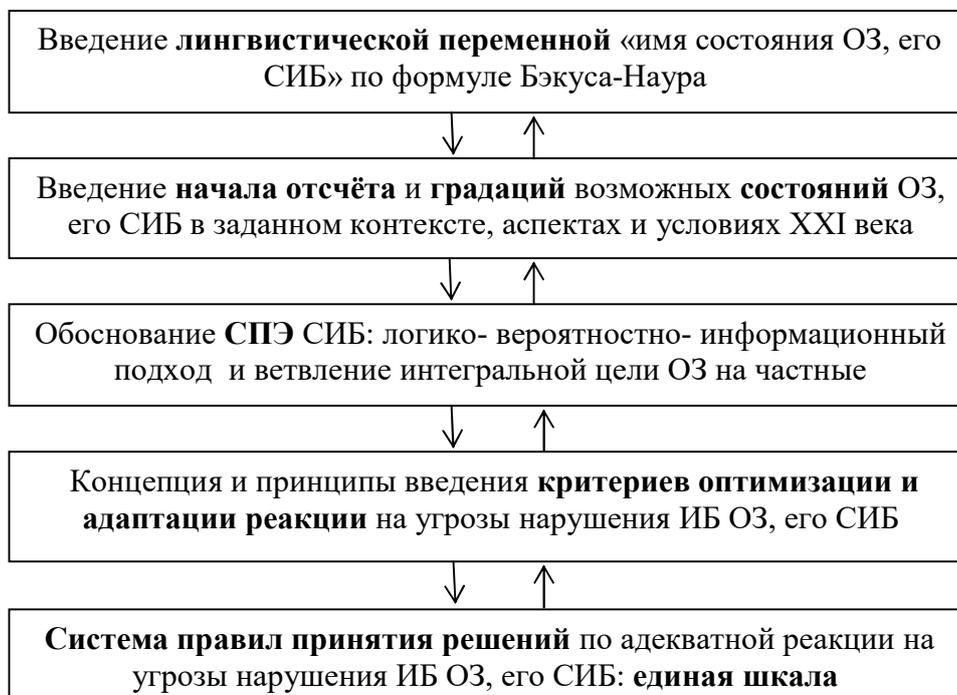


Рис. 3. Методология формирования единой шкалы оценки состояний защищённости ОЗ, его СИБ от угроз нарушения их ИБ

Это относительно новый, развивающийся раздел классической теории вероятностей. Теория эвентологии предназначена для эффективных исследований процессов и явлений, которые развиваются в условиях неопределённости и ограниченного ресурса. При этом учитывается влияние на ситуацию и результаты человеческого, природного, других объективных и субъективных факторов. Методология эвентологических исследований базируется на методах теории нечётких множеств и нечёткой логики, интеллектуальных систем, возможностей и риска, прогнозирования и принятия решений, оптимального управления [1,3].

Системный подход базируется на формировании трёхуровневой модели обеспечения защищённости объекта от угроз нарушения его информационной безопасности, в том числе [12-14]:

- на первом уровне – моделирование отношений вида БУР(КСП) ОЗ в заданном контексте, аспектах и условиях с целью адекватной реакции на угрозы нарушения устойчивости развития объекта;

- на втором уровне – моделирование отношений вида КСП(ИО) в том же контексте, аспектах и условиях с целью адекватной реакции на угрозы нарушения КСП объекта и его продукции на внешних и внутренних рынках;

- на третьем уровне – моделирование влияния человеческого, природного и других факторов на оценки ИО(ИБ(ИК)) на всех рассматриваемых уровнях с целью информационной и интеллектуальной поддержки управления устойчивостью развития и КСП ОЗ в условиях информационной войны за счёт введения в состав объекта системы обеспечения его информационной безопасности (СИБ).

В результате приведенная выше скобочная конструкция уточняется и приобретает вид БУР(КСП(ИО(ИБ(ИК)))) ОЗ, его СИБ.

В результате приходим к следующим выводам.

1. Единый алгоритм предназначен для формирования: панорамы степени опасности угроз нарушения ИБ ОЗ, его СИБ априори и панорамы эффективности противодействия таким угрозам апостериори в реально складывающейся и прогнозируемой обстановке XXI века.

2. Реализация алгоритма базируется на:

- подготовке исходных данных, необходимых и достаточных для разработки и ведения названных панорам в меняющихся условиях XXI века (операции моделирования и прогнозирования, мониторинга и контроллинга, диагноза и экспертизы на рис. 1);

- разработке парадигмы исследований на трёхуровневой системе моделирования ИБ ОЗ, его СИБ;

- едином подходе к разработке НМО эффективного решения названных задач, следуя алгоритму формирования единой шкалы оценки эффективности методов и СИБ ОЗ (рис. 2).

Список литературы

1. Барковская С.В., Жидко Е.А., Попова Л. Г. Высокие интеллектуальные технологии интегрированного менеджмента XXI века // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2010. Т. 6. № 9. С. 28-32.

2. Валдайцев С.В. Антикризисное управление на основе инноваций: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001. – 232 с.

3. Воробьев О.Ю. Эвентология. Красноярск: Изд-во СФГУ, 2007. 434 с.

4. Государственная информационная политика компании.

5. Доктрина информационной безопасности РФ.

6. Жидко Е.А., Попова Л.Г. Методологические основы обеспечения информационной безопасности инновационных объектов // Информация и безопасность. 2012. Т. 15. № 3. С. 369-376.

7. Жидко Е.А. Методические основы системного моделирования информационной безопасности / Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 3. С. 102.
8. Жидко Е.А. Методология системного математического моделирования информационной безопасности / Интернет-журнал Науковедение. 2014. № 3 (22). С. 101.
9. Жидко Е.А. Менеджмент. Экологический аспект: Курс лекций / Воронеж, 2010.
10. Жидко Е.А., Манохин В.Я. Совершенствование организации управления экологическими рисками промышленного предприятия. / Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2010. № 1. С. 13-17.
11. Жидко Е.А., Кирьянов В.К. Формирование системы координат и измерительных шкал для оценки состояний безопасного и устойчивого развития хозяйствующих субъектов / Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2014. № 1 (14). С. 60-68.
12. Квасов И.С., Панов М.Я., Сазонова С.А. Статистическое оценивание состояния трубопроводных систем на основе функционального эквивалентирования / Известия высших учебных заведений. Строительство. 2000. № 4. С. 100-105.
13. Сазонова С.А. Статическое оценивание состояния систем теплоснабжения в условиях информационной неопределенности / В сборнике: Моделирование систем и информационные технологии сборник научных трудов. М-во образования Российской Федерации, [редкол.: Львович И. Я. (гл. ред.) и др.]. Москва, 2005. С. 128-132.
14. Сазонова С.А., Колодяжный С.А., Сушко Е.А. Надежность технических систем и техногенный риск / Воронеж, 2013.

Жидко Елена Александровна – к.т.н., профессор кафедры пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: lenag66@mail.ru. Тел.: 8(910)345-46-13

Муштенко Владимир Сергеевич – к.ф.м.н., профессор кафедры высшей математики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: moucht@inbox.ru. Тел.: (473)2-22-04-26

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

ОБЗОР-РЕЦЕНЗИЯ МОНОГРАФИИ Б.Л ПАВЛОВА, В.Н. БЕЛКО, «ТЕОРИЯ ОТКРЫТЫХ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИКЕ»

Продолжая серию обзоров [1], интересно рассмотреть монографию Б.Л. Павлова, В.Н. Белко, "Теория открытых равновесных систем и её применение в физике", являющуюся совокупностью ряда исследований. В работах [2,3] авторами данной монографии вводится понятие открытых однокомпонентных равновесных объёмных систем (систем с переменным числом частиц N) и рассматривается термодинамика таких систем. Показано, что в отличие от термодинамики закрытых систем (систем с постоянным числом частиц N_0), в которой существуют три термодинамических параметра P , V , T (соответственно давление, объём, абсолютная температура), в термодинамике открытых равновесных систем используются только два параметра P и T (объём V как параметр не существует). Вместо таких обычных термодинамических характеристик для закрытых систем, как U (внутренняя энергия), F (свободная энергия), S (энтропия), N_0 (постоянное число частиц), в термодинамике открытых однокомпонентных равновесных систем приходится вводить объёмные плотности этих термодинамических характеристик U' , F' , S' , N' , которые являются функциями только одной абсолютной температуры. Изопроецессы (изотермический, изохорический, изобарический, адиабатический) осуществить в открытых системах невозможно. В открытой однокомпонентной равновесной системе существует только один единственный равновесный процесс, связанный с изменением числа частиц в ней при изменении температуры. В работах [2,3] авторами показано, что для однокомпонентных равновесных систем условием их открытости является равенство нулю химического потенциала её частиц ($\mu = 0$). Получено уравнение состояния однокомпонентных открытых равновесных систем в неявном виде $\frac{dP(T)}{dT} = S'(T)$, которое является и уравнением процесса происходящего в них. Для этих систем также получено и основное уравнение термодинамики $T dS'(T) = dU'(T)$. Введено понятие объёмной плотности теплоёмкости открытых равновесных систем $C'(T) = \frac{dU'\{T\}}{dT}$ и установлена её связь $C'(T) = T \frac{d^2P(T)}{dT^2}$ с равновесным давлением.

В последующих работах было установлено, что свойствами открытой равновесной системы обладают многие физические системы: вырожденные идеальные бозе - [4 – 6] и ферми - [7,8] газы, состоящие из частиц, равновесная однокомпонентная двухфазная система [9], поверхностная фаза [10], равновесный с веществом фотонный газ [11], вырожденный идеальный фононный газ в твёрдых телах [12]. В монографии рассмотрен большой перечень работ в физике, в которых некоторые авторы ошибочно пытаются ввести в открытых системах те или иные изопроецессы или описать эти системы в терминах закрытых систем.

При понижении температуры химический потенциал идеальных газов, оставаясь отрицательным, уменьшается по абсолютной величине и при некоторой температуре T_0 обращается в нуль. Эта температура называется температурой вырождения данного идеального газа, а сам идеальный газ, находящийся при $T \leq T_0$ вырожденным. Найдены температуры вырождения для идеальных газов, состоящих из бозе- и ферми-частиц [6] и [8], а также для фотонного [11] и фононного [12] идеальных газов. Очевидно, что переход невырожденного идеального газа в вырожденный можно трактовать как переход закрытой системы в открытую [4]. Так как моделью твёрдого тела является находящийся в нём фононный газ, то температура вырождения фононного газа отождествляется с температурой вырождения самого твёрдого тела. Таким образом, в монографии впервые вводится понятие вырожденного твёрдого тела. Показано, что температуры вырождения твёрдых тел практически совпадают с температурами Дебая для этих же твёрдых тел.

В работе [13] установлена связь между шестимерным квазиклассическим и трёхмерным квантовым фазовыми пространствами бесспиновой частицы: $m^3 = Vp^3h^{-3}$, где p - модуль её импульса, $V = L^3$ - объём куба периодичности, h - постоянная Планка, m - квантовое число в случае её одномерного движения. Величина m^3 представляет собой число квантовых состояний частицы, движущейся квазиклассически. Квазиклассическое движение предполагает, что квантовое число m частицы является непрерывной величиной, как и p , изменяющееся от нуля до ∞ . Элементарное число квантовых состояний частицы, имеющей спин s , очевидно, равно $3gm^2dm = 3gVh^{-3}p^2dp$, где $g = 2s + 1$. Тогда распределения Ферми (знак плюс) и Бозе (знак минус) для открытых систем запишутся так: $d\bar{n}(m) = 3g \frac{m^2 dm}{\exp\left(\frac{\varepsilon(m)}{kT}\right) \pm 1}$. Здесь $d\bar{n}(m)$ и $\varepsilon(m) = \frac{h^2 m^2}{2m_0 V^{2/3}}$ - элементарное среднее число частиц и энергия частицы в m - ом квантовом состоянии, m_0 - масса покоя частицы. Для фотонов $\varepsilon(m) = mhcL^{-1}$, фононов - $\varepsilon(m) = m\hbar v_c L^{-1}$, где $v_c = \frac{1}{3}(v_l + v_t)$. Здесь v_l и v_t - соответственно скорости упругих продольных и поперечных колебаний. Частицы, у которых химический потенциал равен нулю (назовём их «свободными»). Идеальный газ, состоящий из таких частиц, назовём первым компонентом данного идеального газа. По определению этот компонент представляет собой открытую систему. Используя методы статистической физики, можно найти все характеристики этого компонента для идеальных газов, состоящих из бозе- и ферми-частиц [6] и [8], а также для фотонного [11] и фононного [12] идеальных газов. Можно показать, что у всех идеальных газов их термодинамические характеристики первого компонента при абсолютном нуле обращаются в нуль: $N_{св}'(0) = 0$, $U_{св}'(0) = 0$, $F_{св}'(0) = 0$, $S_{св}'(0) = 0$, $P_{св}(0) = 0$. Это означает, что этот компонент при абсолютном нуле просто исчезает. Для равновесного с веществом фотонного газа последние условия действительно выполняются: при абсолютном нуле вещество не может излучать фотоны, т.е. фотонный газ при абсолютном нуле не существует. Следовательно, равновесный с веществом фотонный газ можно описать однокомпонентной моделью. Очевидно, что другие идеальные газы уже нельзя описать с помощью однокомпонентной модели. Для них вводится второй компонент, который состоит из N_{oc} частиц, «осевших» на самых нижних уровнях энергии («конденсат» вырожденного идеального газа). Связь первого и второго компонентов устанавливается с помощью закона сохранения числа частиц в замкнутой системе: $N_0 = N_{oc} + N_{св}'(T)V$, где N_0 - число частиц или квазичастиц в невырожденном идеальном газе. Нетрудно видеть, что однокомпонентность идеального газа связана с рассмотрением его в квазиклассическом приближении ($\varepsilon(0) = 0$). Необходимо вводить квазиквантовое приближение: квантовое число m одномерного движения частицы является непрерывной величиной, изменяющейся от 1 до ∞ [13]. При этом приближении минимальное значение энергии частицы $\varepsilon(1) \neq 0$. Очевидно, что квазиклассическое приближение противоречит квантовому движению частицы (в ограниченном объёме энергия частицы не может быть равна нулю). Так как в «конденсате» все N_{oc} частиц находятся на самых нижних уровнях, то ему следует приписать температуру $T = 0$. Можно показать, что $\mu_{oc} > 0$, т.е. второй компонент представляет собой закрытую систему. Переход частиц первого компонента во второй при понижении температуры в интервале температур ($0 \leq T \leq T_0$) можно трактовать как конденсацию Бозе-Эйнштейна или Ферми-Дирака [6], [8].

Общепринятые условия равновесия однокомпонентной двухфазной объёмной системы [9] имеют следующий вид: $T_1 = T_2 = T$, $P_1 = P_2 = P$, $\mu_1 = \mu_2$. Условие того, что каждая из равновесных фаз должна быть при их равновесии открытой системой приводит к новым условиям: $T_1 = T_2 = T$, $P_1 = P_2 = P$, $\mu_1 = \mu_2 = 0$. Следует признать, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$ некорректно. Как показано в монографии при его выводе обе равновесные фазы считаются закрытыми системами. Показано, что поверхностная система (фаза) всегда является только открытой системой. Для неё также

можно ввести параметры: γ – коэффициент межфазного натяжения, T – абсолютная температура и её характеристики: поверхностная плотности свободной энергии $F_3' = \frac{F_3}{\Sigma}$, внутренней энергии $U_3' = \frac{U_3}{\Sigma}$, энтропии $S_3' = \frac{S_3}{\Sigma}$, числа частиц $N_3' = \frac{N_3}{\Sigma}$, которые являются функциями только одной абсолютной температуры. Для поверхностной системы получено основное уравнение термодинамики $T dS_3' = dU_3'$ и уравнение её состояния $\frac{d\gamma(T)}{dT} = -S_3'(T)$, которое является и уравнением одного равновесного процесса, который можно осуществить в поверхностной фазе [10]. Условия равновесия трёх фаз (две объёмные и одна поверхностная) с учётом того, что они открытые системы запишутся так: $T_1 = T_2 = T_3 = T$, $P_1 = P_2 = P$, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 0$. Как известно, общепринятое определение коэффициента межфазного натяжения: $\gamma = \left(\frac{F}{\Sigma} \right)_T$, Нетрудно видеть, что при таком определении поверхностная фаза считается закрытой системой, в которой осуществляется изотермический процесс, поэтому такое определение коэффициента межфазного натяжения следует признать неправильным. В монографии дано правильное определение коэффициента межфазного натяжения: $\gamma(T) = F_3'(T)$. Очевидно, что он равен поверхностной плотности свободной энергии поверхностной фазы.

Книга будет интересна и полезна аспирантам, преподавателям вузов и студентам старших курсов.

Е.Г. Давыдова

Список литературы

1. Давыдова Е.Г. Рецензия на книгу А.М. Долгоносова, О.Б.Рудакова, И.С. Суровцева, А.Г. Прудковского «Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования» // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. Научный вестник. Физико-технические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. № 1 (8). Воронеж, 2014. – С. 180.
2. Павлов Б.Л., В.Н. Белко. Уравнение состояния открытых систем // Воронеж. гос. инж.-строит. институт. – Воронеж, 1993. – Деп. в ВИНТИ 29.06.93, № 1792 – В93.
3. Павлов Б.Л., Белко В.Н. К теории открытых систем // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Научный вестник. – Физико-технические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – № 5. – Воронеж, 2012. – С. 33.
4. Павлов, Б.Л. Переход закрытой термодинамической системы идеальный бозе-газ в открытую // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. Воронеж, 1995. – Деп. в ВИНТИ 09.11.95, № 2956 – В95.
5. Павлов Б.Л., В.Н. Белко. О конденсации Бозе-Эйнштейна в идеальном бозе-газе // Воронеж. гос. технолог. академия. – Вестник ВГТА. – № 5. – Воронеж, 2000. – С. 167.
6. Павлов Б.Л., В.Н. Белко. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального бозе-газа, состоящего из частиц // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2012. – Деп. в ВИНТИ 23.05.2012, № 226 – В 2012.
7. Павлов Б.Л., Белко В.Н. О конденсации Ферми-Дирака в идеальном ферми-газе // Воронеж. гос. технологическая академия. – Вестник ВГТА. – № 4. – Воронеж, 2000. – С. 92.
8. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального ферми-газа, состоящего из частиц // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2012. – Деп. в ВИНТИ 10.08.2012, № 334 – В2012.
9. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение равновесного процесса в двухфазной системе // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2008. – Деп. в ВИНТИ 28.03.08, № 264 – В2008.

10. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния поверхностной фазы // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 26.01.10, № 42 – В2010.

11. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Термодинамические характеристики идеального фотонного газа как открытой системы // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2009. – Деп. в ВИНТИ 14.07.09 № 477 – В2009.

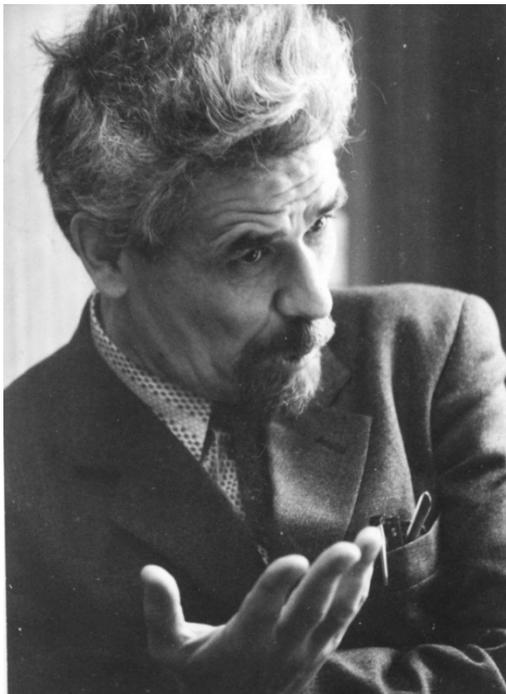
12. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Фононная теория твёрдых тел в гармоническом приближении // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 1.06.2010, № 411 – В2010.

13. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Связь между квазиклассическим и квантовым фазовыми пространствами частицы // Воронеж. гос. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2011. – Деп. в ВИНТИ 15.01.11, № 293 – В2011.

Давыдова Екатерина Геннадьевна – к.х.н, доцент кафедры химии Воронежского ГАСУ, Воронеж,
E-mail: davydova_eg@vgasu.vrn.ru, Тел.: 8(950)772-85-02.

ПЕРСОНАЛИИ

Жулин Виктор Михайлович. Химия высоких давлений. О личности большого ученого и человека.



*Давленье лет неодолимо
Ломает тело, но душа
Кристаллизуется незримо
Под этим прессом, не спеша,
Преобразуется в алмаз,
Который будет после нас
Блестать в сердцах,
Сверкать в умах
Всех тех, кого ты воспитал,
Кому всё передал....*

27 августа 2015 г. исполнилось бы 85 лет со дня рождения Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, доктора химических наук, профессора Виктора Михайловича Жулина (27.08.1930-3.08.2003).

Это был выдающийся ученый в области физической органической химии и химии высоких давлений. Жулин В.М. родился в крестьянской семье в деревне Бежаново Нижегородской области. В 1953 г. он с отличием закончил Горьковский Государственный Университет (ГГУ) и практически весь его трудовой путь (а именно 50 лет) с 1 октября 1953 г. и до последних дней жизни, связан с Институтом Органической Химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ) Российской Академии Наук. В нем он закончил аспирантуру, защитил кандидатскую и докторскую диссертации, работал заведующим лабораторией химии высоких и сверхвысоких давлений, заместителем директора Института.

Интересна история, как он попал в ИОХ. После войны Екатерина Павловна Каплан (в то время заведующая аспирантурой института) по поручению академика Несмеянова много ездила по стране, отбирая лучших студентов для поступления в аспирантуры профильных химических институтов. Сохранились ее воспоминания об этом периоде жизни, опубликованные в журнале «Вестник Российской академии наук», где описывается следующий факт. Приехав в 1953 г в Горьковский университет, она увидела перспективного студента, который мог бы работать в ИОХе. Но комиссия по распределению не согласилась с ее мнением. Причина, как рассказал один из старейших сотрудников Института, была в комсомольской характеристике, без которой не обходилось ни одно назначение в те времена. «Способен раздавить голой рукой стакан? Отлично, — сказала комиссии Екатерина Павловна. — Будет заниматься химией высоких давлений». Вернувшись в Москву, она сообщила об этом Несмеянову, тот ничего не ответил, но направил телеграмму ректору ГГУ. И студента Виктора Жулина распределили в аспирантуру ИОХ АН СССР. У Виктора Михайловича был характерный окающий говор, который он поначалу стеснялся, но поняв, что он придает его личности какую-то притягательность и шарм, перестал стараться говорить как коренные москвичи.

Благодаря острой памяти, способности легко воспринимать новые идеи и генерировать их, благодаря умению работать с людьми, В. М. Жулин состоялся как яркий, талантливый исследователь, возглавил лабораторию, в которой выполнялись уникальные исследования в области химии высоких и сверхвысоких давлений.

В.М. Жулин со своими учениками изучал влияние давления на кинетику и термодинамику химических процессов, на возможности применения давления в тонком органическом синтезе, синтезе биологически активных соединений и синтезе полимеров [1-17]. Большое внимание в своих работах В.М. Жулин уделял роли растворителей и фазовых переходов при высоких давлениях в кинетике и механизме химических реакций. Он один из первых отечественных ученых успешно применил хемометрические подходы и компьютерные технологии в своих исследованиях. В начале своего научного пути Виктор Михайлович прошел стажировки в США и Великобритании, знание английского языка позволило ему расширить круг знаний и интересов, сформироваться в ученого международного уровня.

Виктор Михайлович является автором или соавтором 250 публикаций, 30 авторских свидетельств на изобретения. В списке литературы [3-17] приведены лишь некоторые публикации, отражающие основные направления его исследований. Несмотря на то, что последние статьи вышли более 10 лет назад, работы В.М. Жулина до сих пор активно цитируются, как отечественными, так и зарубежными учеными. В том числе цитируются работы, выполненные еще в 60-е годы прошлого века, что указывает на их высокий научный потенциал.

В. М. Жулин подготовил около 20 кандидатов наук, ряд из которых стали впоследствии докторами наук. Сейчас его ученики работают в академических институтах Москвы, в вузах, институтах и наукоемких фирмах в России, Германии, США, Канаде. Так получилось, что несколько учеников профессора Жулина являются выпускниками Химического факультета Алтайского университета, это Рудаков О.Б., Каботянская (Журавлева) Е.Б., Седишев И.П., Оствальд Г.В., Путилова Е.С. Первой ласточкой стал Рудаков О.Б. Он приехал в ИОХ для выполнения дипломной работы зимой 1979 г., как раз перед началом Московской олимпиады. В связи с последним обстоятельством по Москве вышли циркуляры, запрещающие длительное прикомандирование. Из Алтая дипломник вез для знакомых посылку – баночку с облепиховым маслом. В результате случился конфуз – на сопроводительном письме к академику Кочеткову, директору ИОХ, красовалось оранжевое жирное пятно. Виктор Михайлович для убедительности сказал академику, что, видите, парень долго ехал в Москву из Сибири и, очевидно, по простоте душевной, завернул в сопроводительное письмо пирожок. Так или иначе, в качестве исключения, студента приняли в ИОХ для прохождения преддипломной практики и выполнения дипломной работы. А затем ручеек дипломников и будущих аспирантов из АГУ не прерывался до 2003 г., когда не стало Виктор Михайловича.

В. М. Жулин был безгранично предан науке и очень любил людей, всячески помогал одаренной молодежи из провинции закрепиться в Академии Наук. Об этом многое могли бы рассказать и Г.А. Сташина, и Н.Н. Вайнберг, и И.П. Седишев, и многие другие. Наверное, в этом заключался секрет того, что его кабинет всегда был заполнен друзьями и соратниками, которые шли туда по самым разным причинам: кто-то получить помощь в получении современного оборудования, кто-то обсудить последние опубликованные статьи и свежие научные идеи, кто-то получить простую человеческую поддержку. И никто не покидал его кабинет разочарованным. Для каждого человека Виктор Михайлович находил время, терпение и слова, поскольку был человеком неравнодушным. В лаборатории он смог создать атмосферу доверия, уважения и творчества. Авторы этой заметки гордятся тем, что были учениками Виктора Михайловича.

Светлую память об Учителе навсегда сохранят наши сердца.

О.Б. Рудаков, Г.А. Сташина, И.П. Седишев, Е.Б. Каботянская

Список литературы

1. Памяти В.М. Жулина // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. №12. С. 2399-2400.
2. Kovarskii A.L. High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers. 1994. CRC Press. 448 p.
3. Жулин В.М., Рудаков О.Б., Антоновский В.Л. Расчет объемов активации термических превращений триметилсилил(кумил)пероксида методом сплайн-аппроксимации в различных растворителях // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 836-841.
4. Жулин В.М., Седишев И.П. Кинетика обратимого (2+4)-циклоприсоединения метилакрилата к фурану при 343.7 К // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 269.
5. Zhulin V.M., Lipovich T.V., Antonovskii V.L. High pressure effects on the rate of homolysis of cumyl peroxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 1999. Т. 73. № 6. С. 883-888.
6. Zharov A.A., Bogdanov A.Yu., Zhulin V.M., Shakhovskoi G.P. apparatus for high-pressure extrusion of solid materials // Instruments and Experimental Techniques. 1989. Т. 31. № 4 pt 2. С. 1061-1062.
7. Zhulin V.M., Makarova Z.G., Ignatenko A.V. Polymerization of γ -butyrolactone in the supercooled state under high pressures // Доклады Академии наук. 1988. Т. 298. № 6. С. 1411.
8. Kochetkov N.K., Zhulin V.M., Klimov E.M., Malysheva N.N., Makarova Z.G., Ott A.Ya. The effect of high pressure on the stereospecificity of the glycosylation reaction // Carbohydrate Research. 1987. Т. 164. № С. С. 241-254.
9. Жулин В.М., Каботянская Е.Б. Высокие давления в химической науке и практике. М.: Знание. 1987. 32 с.
10. Rudakov O.B., Yakovlev I.P., Ganyushkin A.V., Sosnovskaya I.A., Zhulin V.M. Some aspects of the effect of the nature of the solvent and the pressure on the reactivity of organosilicon peroxides in thermal decomposition reactions // Russian Chemical Bulletin. 1987. Т. 36. № 7. С. 1374-1380.
11. Basilevsky M.V., Weinberg N.N., Zhulin V.M. Microscopic p,t-thermodynamical description of high pressure effects in condensed phase. ii. Some applications // Journal of Molecular Liquids. 1986. Т. 33. № 1. С. 29-51.
12. Zhulin V.M., Rudakov O.B., Stashina G.A., Ganyushkin A.V., Yablokov V.A., Vainberg N.N. Kinetic effects of high pressure and the mechanism of thermal transformations of organosilicon peroxides // Russian Chemical Bulletin. 1985. Т. 34. № 9. С. 1825-1833.
13. Basilevsky M.V., Weinberg N.N., Zhulin V.M. Pressure-dependence of activation and reaction volumes // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1985. Т. 81. С. 875.
14. Гониккберг М.Г., Жулин В.М., Пахомова И.Е., Яковлев И.П. Превращения хинонов при высоких давлениях сочетаемых с напряжениями сдвига // Доклады Академии наук. 1969. Т. 185. № 4. С. 828.
15. Zhulin V.M., Gonikberg M.G., Zagorbinina V.N. Investigation of the influence of pressure on the radical polymerization of styrene in solution communication 1. Polymerization in benzene, butyraldehyde, and their mixtures // Russian Chemical Bulletin. 1966. Т. 15. № 5. С. 791-795.
16. Zhulin V.M., Baikova R.I., Gonikberg M.G. Unusual influence of pressure on radical polymerization // Russian Chemical Bulletin. 1964. Т. 13. № 6. С. 1054.
17. Gonikberg M.G., Zhulin V.M., Butuzov V.P. Thermal reactions of tetrachloroethylene at superhigh pressures // Russian Chemical Bulletin. 1956. Т. 5. № 6. С. 739-741.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии Воронежского ГАСУ, Воронеж, E-mail: robi57@mail.ru

Сташина Галина Алексеевна – к.х.н., научный сотрудник Института Органической Химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва

Седишев Игорь Павлович – к.х.н., ведущий научный сотрудник ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва

Каботянская Елена Борисовна (Elena B. Kabotyanski) – Ph.D., Research Associate Baylor College of Medicine, Houston, Texas, USA

ДИСКУССИИ

УДК 536.75

Б.Л. Павлов, В.Н. Белко, А.И. Никишина

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННО-ПОЗИТРОННОГО ГАЗА КАК ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

Получено релятивистское распределение Ферми. Рассматриваются два предельных случая этого распределения: $T \ll m_e c^2 k^{-1}$ (низкие температуры), $T \gg m_e c^2 k^{-1}$ (высокие температуры). Приведены термодинамические характеристики релятивистского электронного (позитронного) идеального газа как открытой равновесной системы при высоких и низких температурах.

Ключевые слова: открытые равновесные релятивистские системы

B.L. Pavlov, V.N. Belko, A.I. Nikishina

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ELECTRON-POSITRON GAS AS AN OPENED EQUILIBRIUM SYSTEM

It was received relativistic Fermi distribution. Two limit occasions of this distribution were examined: $T \ll m_e c^2 k^{-1}$ (low temperatures), $T \gg m_e c^2 k^{-1}$ (high temperatures). Thermodynamic characteristics of relativistic electron (positron) ideal gas as open equilibrium system were founded under low and high temperatures.

Key words: open equilibrium relativistic system

Введение. Теория открытых равновесных систем (систем с переменным числом частиц N) была развита в работах [1], [2]. Показано, что условием открытости однокомпонентной системы является равенство нулю химического потенциала её частиц ($\mu = 0$). Для открытой системы вводятся термодинамические параметры: давление P , абсолютная температура T (объём V не является таким параметром). Вместо обычных термодинамических характеристик закрытой системы (свободная энергия F , внутренняя энергия U , энтропия S , число частиц N_0) характеристиками открытой системы являются плотности: $F' = \frac{F}{V}$, $U' = \frac{U}{V}$, $S' = \frac{S}{V}$, $N' = \frac{N}{V}$, зависящие только от абсолютной температуры. В открытой системе существует только один равновесный процесс $P = P(T)$, который связан с изменением числа частиц в ней при изменении температуры. Выведено уравнение состояния открытых равновесных систем (равновесного процесса, происходящего в них)

$$\frac{dP(T)}{dT} = S'(T) \quad (1)$$

в неявной форме. Вводится также понятие плотности теплоёмкости открытой системы

$$C'(T) = \frac{d'U(T)}{dT}. \quad (2)$$

Обзор применения теории открытых равновесных систем к различным разделам физики дан в работе [3]: вырожденный идеальный бозе- и ферми-газы, состоящие из частиц в работах [4] и [5], равновесный с веществом фотонный газ [6], вырожденный фононный газ [7], двухфазная равновесная система и равновесная с ними поверхностная фаза [8].

Применение теории открытых систем в квантовой теории поля. В квантовой теории поля рассматривается процесс рождения пар частица – античастица. Число частиц и античастиц с увеличением температуры растёт, поэтому система, состоящая из частиц и античастиц, представляет собой открытую систему.

При аннигиляции пары электрон-позитрон образуется несколько фотонов (два или три -кванта). Аннигиляция электрона и позитрона, при которой образуется только один фотон запрещена законом сохранения энергии-импульса. Обратимся [9] к простейшему случаю, когда суммарный спин сталкивающихся электрона и позитрона равен нулю. В этом случае испускается вследствие закона сохранения зарядовой чётности чётное число фотонов (практически два). Аннигиляцию пары электрон-позитрон можно рассматривать как некоторую реакцию

$$e^+ + e^- = 2 \gamma . \quad (3)$$

В теории относительности [10] инвариантной величиной является не энергия и импульс порознь, а скалярный квадрат четырёхмерного вектора энергии и импульса частицы

$$(\mathbf{p}\{p_x, p_y, p_z, i \varepsilon c^{-1}\}, \mathbf{p}\{p_x, p_y, p_z, i \varepsilon c^{-1}\}) = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - \varepsilon^2 c^{-2} = -m^2 c^2, \quad (4)$$

Здесь вектор \mathbf{p} находится в четырёхмерном прямоугольном псевдопространстве, по осям которого откладываются соответственно координаты x, y, z, ict (пространства-времени Минковского [9]). Для системы невзаимодействующих N частиц или системы частиц со слабым электромагнитным взаимодействием [10] имеем

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i = \sum_i m_i c^2 (\sqrt{1 - v_i^2 c^{-2}})^{-1}, \mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \mathbf{v}_i c^2 (\sqrt{1 - v_i^2 c^{-2}})^{-1}. \quad (5)$$

Из (4) следует закон сохранения энергии и импульса системы частиц

$$\mathbf{p}^2 - \varepsilon^2 c^{-2} = \mathbf{P}'^2 - \varepsilon'^2 c^{-2}, \quad (6)$$

где физические величины со штрихами обозначают состояние системы после происходящего в ней взаимодействия частиц. В случае (3) это

$$(\mathbf{p}_+ + \mathbf{p}_-)^2 - (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)^2 c^{-2} = (\mathbf{p}_\gamma + \mathbf{p}'_\gamma)^2 - (\varepsilon_\gamma + \varepsilon_\gamma)^2 c^{-2}. \quad (7)$$

В системе отсчёта, связанной с центром инерции, полный импульс системы частиц равен нулю, и следовательно,

$$\mathbf{p}_+ + \mathbf{p}_- = 0, \quad \mathbf{p}_\gamma + \mathbf{p}'_\gamma = 0, \quad (8)$$

откуда

$$p_+ = p_- \equiv p. \quad (9)$$

$$\varepsilon_+ + \varepsilon_- = 2 \varepsilon_\gamma. \quad (10)$$

Из (10) по теории относительности [10] следует

$$2 [p_+^2 c^2 + (m_0^+)^2 c^4]^{1/2} = 2 \varepsilon_\gamma, \quad (11)$$

где m_0^+ и m_0^- соответственно массы покоя позитрона и электрона, ε_γ - энергия фотона.

Учитывая, что $m_0^+ = m_0^- = m_0$, где m_0 - масса покоя электрона, а также (9) можно записать уравнение (11) в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_\gamma. \quad (12)$$

Минимальную температуру, при которой может образоваться пара электрон-позитрон, можно найти полагая в (12) $p = 0, \varepsilon_\gamma = \bar{\varepsilon}$, где $\bar{\varepsilon}$ - среднее значение энергии фотона, которое найдено в работе [6]

$$\bar{\varepsilon}_\gamma = \frac{U'}{N'} = \frac{\pi^4 k T}{30 \zeta(3)} = 2,701 k T . \quad (13)$$

Здесь $\zeta(3) = 1,202$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ ДжК}^{-1}$ - постоянная Больцмана, а U' и N' соответственно плотности внутренней энергии и числа фотонов в фотонном газе. Минимальную температуру, при которой образуется пара, найдём из (12) и (13): $T_{\text{п}} = m_0 c^2 (2,701 k)^{-1} \approx 2,18 \cdot 10^9 \text{ К}$, где $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$, $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$.

Элементарное число квантовых состояний частицы со спином s , модулем импульса p , в объёме куба периодичности V в квазиклассическом приближении равно: $3gVh^{-3}p^2 dp$, где $g = 2s + 1$ [11]. Будем считать, что газ из образовавшихся электронов и позитронов представляет собой идеальный ферми-газ, спин частиц которого $s = \frac{1}{2}$. Тогда распределение для идеального ферми-газа как закрытой системы имеет следующий вид [11]

$$d\bar{n}(p) = 3gh^{-3}V \{ \exp[(\varepsilon(p) - \mu)(kT)^{-1}] + 1 \}^{-1} p^2 dp . \quad (14)$$

Здесь $\bar{n}(p)$ – среднее число частиц с импульсом p , $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$, m – масса частицы, h – постоянная Планка. В (14) мы использовали нерелятивистское выражение импульса.

В квантовой теории поля необходимо использовать известное соотношение из теории относительности, устанавливающее связь между энергией ε , модулем импульса p и массой покоя частицы m_0

$$p^2 = \varepsilon^2 c^{-2} - m_0^2 c^2 . \quad (15)$$

Подставляя в (14) значение релятивистского импульса (15) и полагая $\mu = 0$, получим распределение Ферми для открытых релятивистских систем

$$d\bar{n}(\varepsilon) = 3g h^{-3} V \{ \exp[\varepsilon (kT)^{-1}] + 1 \}^{-1} (\varepsilon^2 - m_0^2 c^4)^{\frac{1}{2}} \varepsilon d\varepsilon . \quad (16)$$

Заметим, что в (16) величина ε согласно (12) изменяется в пределах $m_0 c^2 \leq \varepsilon < \infty$, так как энергия покоящейся релятивистской частицы не может быть меньше $m_0 c^2$. Очевидно, что

$$\varepsilon^2 - m_0^2 c^4 = (\varepsilon + m_0 c^2)(\varepsilon - m_0 c^2) . \quad (17)$$

Введём новую переменную $z = (\varepsilon - m_0 c^2)(kT)^{-1}$, где величина z изменяется уже в пределах $0 \leq z < \infty$. Для краткости записи введём обозначение $m_0 c^2 k^{-1} = T_0$. Тогда, с учётом (17) распределение Ферми для открытых релятивистских систем примет вид

$$d\bar{n}(z) = 3gV(kT)^3 (hc)^{-3} \{ \exp(z + T_0 T^{-1}) + 1 \}^{-1} [z(z + 2T_0 T^{-1})]^{\frac{1}{2}} (z + T_0 T^{-1}) dz . \quad (18)$$

Получить релятивистские термодинамические характеристики для открытых систем с использованием громоздкого выражения (18) не представляется возможным. Поэтому мы ограничимся только рассмотрением двух предельных случаев: $T \ll T_0$ (низкие температуры) и $T \gg T_0$ (высокие температуры). В случае низких температур можно сделать следующие приближения при $T_0 T^{-1} \gg 1$

$$\begin{aligned} \{ \exp(z + T_0 T^{-1}) + 1 \}^{-1} &= \exp(-T_0 T^{-1}) \{ \exp z + \exp(-T_0 T^{-1}) \}^{-1} \approx \\ &\approx \exp(-T_0 T^{-1}) \exp(-z) , \end{aligned} \quad (19)$$

$$[z(z + 2T_0T^{-1})]^{\frac{1}{2}} (z + T_0T^{-1}) \approx 2^{\frac{1}{2}} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} z^{\frac{1}{2}} . \quad (20)$$

Подставляя (19) и (20) в (18), получим распределение Ферми для открытых систем, представляющих собой релятивистские идеальные газы при низких температурах

$$d\bar{n}(z) = 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} g V (kT)^3 (hc)^{-3} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} \exp(-T_0T^{-1}) \exp(-z) z^{\frac{1}{2}} dz . \quad (21)$$

Используя релятивистское распределение Ферми (21), можно записать релятивистские характеристики идеальных электронного и позитронного газов при низких температурах в терминах открытых систем [12]

$$N' = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} d\bar{n}(z) = 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} g (kT)^3 (hc)^{-3} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} \exp(-T_0T^{-1}) \int_0^{\infty} \exp(-z) z^{\frac{1}{2}} dz, \quad (22)$$

$$U' = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \varepsilon(z) d\bar{n}(z) = 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} g (kT)^4 (hc)^{-3} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} \exp(-T_0T^{-1}) \cdot \int_0^{\infty} (z + T_0T^{-1}) \exp(-z) z^{\frac{1}{2}} dz \approx kT_0N', \quad (23)$$

$$P = kT 3 \cdot 2^{\frac{1}{2}} g (kT)^3 (hc)^{-3} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \ln \{ 1 + \exp[-\varepsilon(z)(kT)^{-1}] \} z^{\frac{1}{2}} dz = kTN'. \quad (24)$$

При получении последнего выражения использовано приближение

$$x = \exp[-\varepsilon(z)(kT)^{-1}] = \exp[-(z + T_0T^{-1})] \ll 1, \ln(1 + x) \approx x, \quad (25)$$

так как $T_0 \gg T$. Как известно [13], интеграл $\int_0^{\infty} \exp(-z) z^{\frac{1}{2}} dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Тогда

$$N'^+(T) = N'^-(T) = N'(T) = 3 \cdot 2^{-\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} g (kT)^3 (hc)^{-3} (T_0T^{-1})^{\frac{3}{2}} \exp(-T_0T^{-1}), \quad (26)$$

где $N'^+(T)$ и $N'^-(T)$ - плотности частиц позитронов и электронов.

Полагая в (26) $T = \frac{T_{\text{п}}}{30} = \frac{2,701T_0}{30} = 1,93 \cdot 10^8$ К и учитывая, что $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж с, получим $N' \approx 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-3}$. Очевидно, что при такой температуре не имеет смысла говорить об электронном и позитронном газах. Однако уже при $T = \frac{T_{\text{п}}}{15}$ величина N' резко возрастает и становится равной $5 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$.

Из (24) следует, что $P = kN'T$. Это уравнение представляет собой аналог уравнения Клапейрона-Менделеева при низких температурах для открытых систем. Заметим, что записать его в том виде, в каком оно используется для закрытых систем, $PV = kNT$, нельзя, так как объём V не является параметром открытой системы [1], [2]. Уравнение (24) является уравнением состояния для релятивистских электронного и позитронного газов при низких температурах.

В классической физике отношение $2U/kPV$ для идеальных газов определяет число степеней свободы частицы [14]

$$\frac{2U}{PV} = 2 \left(\frac{i}{2} kTN \right) (kTN)^{-1} = i, \quad (27)$$

В случае релятивистских электронных и позитронных газов уравнение (27) принимает следующий вид

$$i = \frac{2U'}{P} = 2[k(zT + T_0)(kT)^{-1}] = z + T_0T^{-1} \approx T_0T^{-1} . \quad (28)$$

Так как при низких температурах величина $T \ll T_0$, то величина T_0T^{-1} представляет очень большую величину, в пределе при $T \rightarrow 0$ равную ∞ . Таким образом, релятивистские частицы (электроны и позитроны) при низких температурах ($T \ll m_0c^2k^{-1}$) ведут себя как объекты с бесконечным числом степеней свободы. Считать их по-прежнему частицами уже невозможно (у частицы $i = 3$). Такие объекты назовём квазичастицами (как бы частицами) [17].

Следует отметить, что такая же ситуация складывается и для электронно-дырочного газа в собственных полупроводниках [14]. При температурах $T \ll \varepsilon_g(2k)^{-1}$, где ε_g – ширина запрещённой зоны, в полупроводнике число степеней свободы у электрона или дырки также представляет очень большую величину. Это же явление наблюдается и при диссоциации молекул двухатомного газа [15]. При температурах $T \ll \varepsilon_d(2k)^{-1}$, где ε_d – энергия диссоциации двухатомной молекулы, атомы имеют $i = \infty$. Наконец, в работе [16] показано, что в газовой плазме при температурах $T \ll \varepsilon_n k^{-1}$, где ε_n – энергия ионизации атома, образовавшиеся электроны имеют $i = \infty$.

Плотности энтропий электронного и позитронного газов можно найти, используя уравнения (1) и (24)

$$S'^+(T) = S'^-(T) = S(T) = \frac{dP(T)}{dT} = \frac{d[kT N'(T)]}{dT} = kT_0T^{-1} N'(T) = \frac{i}{2} N'(T) . \quad (29)$$

В уравнении (29) при дифференцировании по T учтено, что $\frac{5}{2} \ll T_0T^{-1}$.

Плотности теплоёмкостей электронного и позитронного газов можно найти, используя уравнения (2) и (23),

$$C'^+(T) = C'^-(T) = C(T) = \frac{dU'(T)}{dT} = \frac{kT_0 dN'(T)}{dT} = kT_0T^{-1} N'(T) = \frac{i}{2} iS'(T) . \quad (30)$$

В уравнении (30) при дифференцировании по T учтено, что $\frac{3}{2} \ll T_0T^{-1}$.

При высоких температурах $T_0T^{-1} \ll 1$ и поэтому этой величиной в (21) можно пренебречь. Тогда распределение (18) принимает следующий вид

$$d\bar{n}(z) = 3gV(kT)^3(hc)^{-3} \{ \exp z + 1 \}^{-1} z^2 dz, \quad (31)$$

а для релятивистских характеристик идеального ферми-газа, состоящего из электронов и позитронов, имеем

$$N'(T) = 3g (kT)^3 (hc)^{-3} \int_0^\infty (\exp z + 1)^{-1} z^2 dz , \quad (32)$$

$$U'(T) = \int_0^\infty \varepsilon(z) d\bar{n}(z) = 3g (kT)^4 (hc)^{-3} \int_0^\infty (\exp z + 1)^{-1} z^3 dz , \quad (33)$$

$$\begin{aligned} P(T) &= kT 3g (kT)^3 (hc)^{-3} \int_0^\infty z^2 \ln\{ 1 + \exp[-\varepsilon(z)(kT)^{-1}] \} dz \approx \\ &\approx 3g (kT)^4 (hc)^{-3} \int_0^\infty z^2 \ln\{ 1 + \exp(-z) \} dz . \end{aligned} \quad (34)$$

В (34) использовано приближение при высоких температурах $T: \varepsilon = kT(z + T_0 T^{-1}) \approx kTz$.
Учитывая, что [13]

$$\int_0^{\infty} (\exp z + 1)^{-1} z^2 dz = \frac{3}{2} \zeta(3) , \quad \int_0^{\infty} (\exp z + 1)^{-1} z^3 dz = \frac{7 \pi^4}{120} , \quad (35)$$

получим

$$N'(T) = \frac{9}{2} g \zeta(3) (hc)^{-3} (kT)^3 , \quad (36)$$

$$U'(T) = \frac{7}{40} \pi^4 g (hc)^{-3} (kT)^4 . \quad (37)$$

Интегрируя (34) по частям, получим

$$P(T) = \frac{7}{120} \pi^4 g (hc)^{-3} (kT)^4 . \quad (38)$$

Разделив уравнения (38) на (36), приходим к уравнению $P(T) = 1,05 N'(T)$. Следовательно, в пределах погрешностей вычислений для релятивистских электронного и позитронного газов и при высоких температурах выполняется уравнение Клапейрона-Менделеева для открытых равновесных систем. Из (27), (37), (38) находим $i = 6,002$, т.е. релятивистские частицы при высоких температурах ведут себя как квазичастицы (фотоны, фононы), у которых число степеней свободы $i = 6$ [6],[7].

Плотности энтропий электронного и позитронного релятивистских идеальных ферми-газов при высоких температурах можно получить, используя уравнения (1) и (38)

$$S'(T) = \frac{7}{30} \pi^4 k g (hc)^{-3} (kT)^3 . \quad (39)$$

Из (2) и (37) определяются плотности теплоёмкостей электронного и позитронного релятивистских идеальных ферми-газов при высоких температурах

$$C'(T) = \frac{7}{10} \pi^4 k g (hc)^{-3} (kT)^3 . \quad (40)$$

Критические замечания. Впервые попытка нахождения термодинамических характеристик электронно-позитронного газа, образовавшегося в результате рождения пар электрон-позитрон при высоких температурах, было сделана в работе [12]. Авторы, заменяют в нерелятивистском распределении Ферми (14) значение энергии ε на релятивистское её значение $\varepsilon = cp$ при высоких температурах, полагают в этом распределении $\mu = 0$ и находят $N^-(T) = N^+(T)$ и $U^-(T) = U^+(T)$ для электронного и позитронного газов при высоких температурах, считая эти газы закрытыми системами. Но условие $\mu = 0$ уже превращает электронно-позитронный газ в открытую систему (систему с переменным числом частиц), для которой согласно [1] такие характеристики, как N и U просто не существуют, поэтому они должны быть заменены на $N^{-'}(T) = N^{+'}(T)$ и $U^{-'}(T) = U^{+'}(T)$.

Заключение. Получено распределение Ферми для релятивистского электронного и позитронного газов, образующихся в результате рождения пар электрон-позитрон. Найдены термодинамические характеристики электронного и позитронного газов как открытых систем при высоких и низких температурах.

Список литературы

1. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния открытых систем. // Воронеж. госуд.инжен.-строит. институт. – Воронеж, 1993. – Деп. в ВИНТИ 29.06.93, № 1792– В93.
2. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Термодинамика открытых систем // Воронеж.госуд. технолог.институт. – Воронеж, 1993. Тезисы докладов XXXIV научной внутривузовскойконференции. Т. 3. С. 34.
3. Павлов Б.Л., Белко В.Н. К теории открытых систем // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения.- Научный вестник. № 5. Воронеж, 2012. С. 33.
4. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального бозе-газа, состоящего из частиц // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет.– Воронеж, 2012. – Деп. в ВИНТИ 23.05.2012, № 226 – В2012.
5. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального ферми-газа, состоящего из частиц // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2012. – Деп. в ВИНТИ 10.08.2012, № 334 – В2012.
6. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Спектральные и интегральные законы излучения // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2011. – Деп. в ВИНТИ 5.05.11, № 209 – В201.
7. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Фононная теория твёрдых тел в гармоническом приближении // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 1.06.2010, № 411 – В2010.
8. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния поверхностной фазы // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 26.01.10, № 42 – В2010.
9. Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. 928 с.
10. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Теория электромагнитного поля. Теория относительности. Статистическая физика. – Т. I. – М.: Госуд. изд-во физ.-мат. литер., 1962. 695 с.
11. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Связь между квазиклассическим и квантовым фазовыми пространствами частицы. – Воронеж. госуд. архит.-строит. университет // Воронеж, 2011. – Деп. в ВИНТИ 15.01.11, № 293 – В2011.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. – Т. V. – Ч. I. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 616 с..
13. Двайт Т.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. – М.: Наука, 1983. 171 с.
14. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Статистическая термодинамика электронно-дырочного газа в собственных полупроводниках // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2013..Деп. в ВИНТИ 21.08.2013, № 245 – В2013.
15. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Статистическая теория диссоциации двухатомного газа. // Воронеж. госуд. архит.-строит. университет. – Воронеж, 2013. – Научный вестник. – Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. № 6, С. 94.
16. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Статистическая термодинамика плазмы.// Воронеж. госуд.архит.-строит. университет. – Воронеж, 2014. – Деп. в ВИНТИ 16.01.14, № 24– В2014.
17. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнения Шрёдингера для плоской волны соответствующей ей квазичастицы // Воронеж. госуд. архит.-строит.университет. – Воронеж, 2011. – Деп. в ВИНТИ 24.12.11, № 558 – В2011.

Павлов Борис Леонидович – ассистент кафедры физики Воронежского государственного университета инженерных технологий. Тел. (473)2538054.

Белко Владимир Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.(473)2715004.

Никишина Анна Игоревна– к.ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.(473)2715004.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Чернышов. Е.М. Химия, физика, Механика в разработке проблем строительного материаловедения и технологий (ретроспекция исследований научной школы кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов к 85-летию Воронежского ГАСУ).	3
Загородникова М.А., Ярцев В.П. Влияние факторов старения на долговечность поливинилхлоридных материалов.	13
Белов В.В., Курятников Ю.Ю. Сухие смеси для изготовления аэробетона. . .	19
Усачев А.М., Хорохордин А.М., Любарь А.В., Рудаков О.Б. Прочностные характеристики стальной арматуры и её сварных и механических соединений.	25
Хорина А.В., Баранов Е.В., Шелковникова Т.И. Высококачественный керамический кирпич с использованием комплексной органико-минеральной добавки и глинистого сырья Воронежской области.	32

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Перцев В.Т., Леденев А.А., Рудаков О.Б., Загоруйко Т.В. Состав и технология получения бетона повышенной термостойкости для огнестойких железобетонных изделий.	39
Белов В.В., Смирнов М.А. Инновационные решения в технологии высокотехнологичных бетонов	46
Зотова С.А., Пряженцева Е.А., Лесков Д.Д., Хорохордин А.М. Стабилизация формоустойчивости древесины березы карбамидоформальдегидной смолой в присутствии таллового масла.	51
Белов В.В., Али Рушди Ахмед Али. Разработка оптимальных составов неавтоклавного газобетона по средней плотности D500, D600 с использованием пылевидных базальтовых отходов.	57
Моргун В.Н. О способах повышения эксплуатационной надежности бетонов.	62

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Комаричев А.В., Гончарова М.А., Ивашкин А.Н., Ивашкина О.А. Выбор добавок – компенсаторов усадки в сухих строительных смесях для устройства наливных полов	65
Вострикова Г.Ю., Тимошинов О.В., Востриков А.Г., Галактионов А.И. Влияние полимерной добавки на свойства цементных композиций от способа введения.	70
Шмитько Е.И., Верлина Н.А. Поверхностные силы на границе фаз и влажная усадка бетона.	73
Преображенский М.А., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Попова М.И. Изотермы оптической плотности водно-органических бинарных жидких систем. Инвариантный подход к описанию	80

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Комаричев А.В., Бочарников А.С., Гончарова М.А., Саяхова И.О. Методы оценки магнитной восприимчивости цементных инъекционных смесей.	90
Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре.	94

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Зайцев А.М. Опытная установка для исследования прогрева металлических конструкций и эффективности вспучивающихся огнезащитных покрытий.	99
--	----

Перцев В.Т., Леднев А.А. Изменение пожарно-технических характеристик железобетонных конструкций за счет применения комплексных добавок. . . .	105
Куренкова О.В., Славинская Г.В. Оценка сорбции анионного ПАВ некаля в динамических условиях	112
Зайцев А.М. Оценка погрешности измерений при нестационарных процессах прогрева строительных материалов и конструкций.	119
Жидко Е.А., Муштенко В.С. Системный подход к формированию алгоритма исследований информационной безопасности экономически важных и экологически опасных объектов.	123

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Давыдова Е.Г. Обзор-рецензия монографии Б.Л. Павлова, В.Н. Белко "Теория открытых равновесных систем и её применение в физике".	128
---	-----

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков О.Б., Сташина Г.А., Седишев И.П., Каботянская Е.Б. Жулин Виктор Михайлович. Химия высоких давлений. О личности большого ученого и человека.	132
--	-----

ДИСКУССИИ

Павлов Б.Л., Белко В.Н., Никишина А.И. Термодинамические характеристики электронно-позитронного газа как открытой системы.	135
---	-----



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия

Октября, 84 E-mail:

rudakov@vgasu.vrn.ru

Тел. +7(473)292-66-64, м.т. 8-952-958-06-64

Центр коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова
Начальник ЦКП - Хорохордин Алексей Митрофанович

Лаборатория физико-химических исследований



ОБОРУДОВАНИЕ

Анализатор гранулометрический FRITISCH (Германия)
Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator (Россия)

Порошковый рентгеновский дифрактометр ARLX'TRA (Швейцария)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Измерение размеров и формы частиц. Измерение трехмерной топологии и параметров микрорельефа поверхности.

Проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов в области химии, минералогии, материаловедении, черной и цветной металлургии, машиностроении, фармакологии.

Проведение химического анализа воды.

Лаборатория грунтоведения, механики грунтов и инженерной геологии



ОБОРУДОВАНИЕ

Комплект Оборудования «ГЕОТЕК» (Россия)

Шкаф сушильный, весы электронные, водонагреватель
Конус Васильева, эксикаторы, бюксы, фарфоровые ступки,
выпаривательные чаши, секундомер, набор сит, дистиллятор,
пикнометры, тигли, мерные цилиндры, ареометр

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Компрессионные испытания образцов грунта вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН.

Испытание образцов грунта методом одноплоскостного среза.

Испытание образцов грунта в условиях трехосного сжатия вертикальной нагрузкой от 0 до 10 кН.

Проведение инженерно-геологических изысканий при проектировании и строительстве зданий и сооружений, автомобильных дорог, аэродромов и других объектов строительства.

Лаборатория строительных материалов и технологий



ОБОРУДОВАНИЕ

Тепловизор FLIR B425 (Швеция)
Гидравлическая испытательная система INSTRON Satec 1500HDX (Великобритания)
Универсальная напольная электромеханическая испытательная система INSTRON 5982 (Великобритания)
Эмиссионный спектрометр СПАС-02 (Россия)
Испытательная система для динамических и статических испытаний INSTRON 8802 (Великобритания)
Маятниковый электромеханический копер (Великобритания)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Обследования в строительстве и энергетике
Проведение испытаний материалов на растяжение, сжатие и изгиб с усилиями до 1500 кН
Испытания на сжатие, изгиб в статическом и динамическом режимах
Анализ химического состава металлов и сплавов
Испытание на удар образцов Шарпи и Менаже.
Определение морозостойкости и теплопроводности строительных материалов

Дорожная лаборатория

ОБОРУДОВАНИЕ

Вибростол ВСА, прибор CRT-IND Соорег, плотномер динамический КП-150 (Россия)
Анализатор асфальта выжиганием АВА 7/35, смеситель МЛЖ-30 (Россия)
Дуктилометр ДАФ-980, аппарат Фрааса, пенетрометр ПН-10Б (Россия)
Термокриостат ТКС-20, аппарат АТВО-20, прибор КИШ-20 (Россия)
Пресс Uniframe 70-T0108/E, полочный барабан КП 123Ф, печь, морозильный ларь, комплект весов, комплект сит (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Испытание вяжущих и заполнителей для асфальтобетонов
Определение физико-механических свойств асфальтобетона



ОБОРУДОВАНИЕ

Ферроскан PS 200 HILTI (Швейцария)
Испытательная система INSTRON 600 KN (Великобритания)
Силовой пол с домкратом 200 т (Россия)
Стенды для исследования напряженно-деформированного состояния оснований и фундаментов (Россия)

ПЕРЕЧЕНЬ РАБОТ

Определение расположения арматуры в конструкциях
Испытание строительных конструкций на изгиб с усилием до 60 т
Исследование напряженно-деформированного состояния строительных конструкций
Измерение перемещений и напряжений в основаниях и фундаментах

Центр коллективного пользования Воронежского ГАСУ
Начальник ЦКП - Хорохордин Алексей Митрофанович,
Адрес: 394006, ул. 20-летия Октября 84, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru
т. +7(473)292-66-64, м.т. 8-952-958-06-64

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного
университета

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
2015, выпуск 2 (11)**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

*Подписано в печать. .11.2015. Формат 60x84 1/8. Уч. - изд. 18,2 л. Усл. - печ. л. 18,3.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №*

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы и
учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84