

ISSN 2225-1995

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

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 И АВАРИЙНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Выпуск № 5

2012 г

УДК 54
ББК 24
ISSN 2225-1995

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Редакционный совет научного журнала

Главный редактор, д-р. хим. наук, проф. О.Б. Рудаков; зам. главного редактора, д-р. хим. наук, проф. Г.В. Славинская; зам. главного редактора, д-р. техн. наук, проф. В.Т. Перцев; канд. техн. наук, доц. В.Н. Семенов; д-р. техн. наук, проф., академик РАН Чернышов Е.М.

Редакционная коллегия научного журнала

Д-р техн. наук, проф. Т.К. Акчурин (г. Волгоград); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь); канд. техн. наук, доц. В.В. Власов (г. Воронеж); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж); д-р техн. наук, проф. Ю.И. Гончаров (г. Орел); д-р техн. наук, профессор Ю.Г. Иващенко (г. Саратов); д-р техн. наук, проф. В.И. Калашников (г. Пенза); д-р техн. наук, проф. А.Д. Корнеев (г. Липецк); Ю.А. Кухтин (г. Россошь); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород); В.В. Смотров (г. Воронеж); д-р техн. наук, проф. В.Ф. Строганов (г. Казань); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула); д-р техн. наук, проф. Е.И. Шмицько (г. Воронеж); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов).

Ответственный секретарь выпуска

канд. физ.-мат. наук, Никишина А.И.

Технический редактор выпуска асп. Ю.С. Альбинская.

В вестнике данной серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников университета и других вузов страны по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества строительных и других технических материалов, применяющихся в строительстве; экологии и химической безопасности строительных технологий и др.

Опубликованные материалы могут быть полезны специалистам в области производства строительных работ, эксплуатации зданий и сооружений и других конструкций, а также исследователям при разработке новых технологий получения строительных и отделочных материалов, при осуществлении контроля их технологических свойств новыми методами; инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами экологии гидросферы, атмосферы и литосферы, специалистам других направлений - научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам строительных образовательных учреждений.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6418

тел.: (473) 2369350, (473) 2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

УДК 667.657.2:614.8

И.С.Суровцев, Т.Д.Никулина, В.А.Поляков, О.Б.Рудаков.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ

Представлены результаты рентгенофазового анализа, термогравиметрии и растровой электронной микроскопии водного раствора силиката натрия, подвергнутого воздействию температуры в диапазоне 20–900 °С. Показано, что в интервале температур 20–900 °С водные растворы силиката натрия представляют собой преимущественно аморфную фазу, дегидратация в водном растворе силиката натрия начинается при 70 °С и прекращается при 400 °С. Процесс дегидратации продолжается в течение 70 минут с общей потерей массы до 52 %. Вспучивание в структуре водного раствора силиката натрия происходит в диапазоне температур 80–400 °С, при дальнейшем увеличении температуры наблюдается кристаллизация силиката натрия, объем вспученного состава уменьшается на 12,4 %. При 800 °С происходит раскристаллизация силиката натрия, наблюдается разрывы сплошности, слой пенококса полностью разрушается.

Ключевые слова: рентгенодифрактометрия, термогравиметрия, электронная микроскопия, силикат натрия, термическое воздействие.

Введение. Как показано в работах [1, 2] актуальной проблемой в строительстве и на транспорте является разработка и оптимизация составов термоогнестойких композиций. Способность водного раствора силиката натрия к самовспучиванию при нагревании определила необходимость его исследования как плёнка – и каркасообразующего связующего для термостойких вспучивающихся композиций (ТВК) [2].

Экспериментальная часть. Свойства силиката натрия, как пленкообразующего в ТВК, в интервале температур 20–900 °С исследовали методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на приборах METTLER TOLEDO, а также с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3 и растровой электронной микроскопии (РЭМ), прибор JEOL.

Данные измерений на приборе METTLER TOLEDO указывают на экзоэффект при температуре 65–70 °С и эндоэффект при температуре 140 °С. Эти эффекты связаны с испарением свободной воды и образованием аморфной фазы кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Максимальная потеря воды у раствора силиката натрия по данным METTLER TOLEDO наблюдается в диапазоне температур 250–360 °С. При подъеме температуры со скоростью 10 °/мин дегидратация водного раствора силиката натрия, начинающаяся при температуре 70 °С, заканчивается при температуре 350 °С, т.е. процесс дегидратации продолжается в течение 70 мин. Основная часть свободной и структурно-связанной воды теряется через 40 мин в 3 этапа с потерей массы 7,6; 23,0 и 4,2 % соответственно. Общая потеря массы составляет 52 %. (см. рис. 1, 2).

Данные ДТГ согласуются с данными рентгенофазового анализа (РФА), которые свидетельствуют, что в интервале температур 20–900 °С водные растворы силиката натрия представляют аморфную фазу – симметричное гало с плохо выраженными рефлексами. С повышением температуры до 900 °С дифрактограмма силиката натрия практически выравнивается, гало становится несимметричным при практически полном отсутствии рефлексов соединений, образовавшихся при тепловом воздействии (рис. 3).

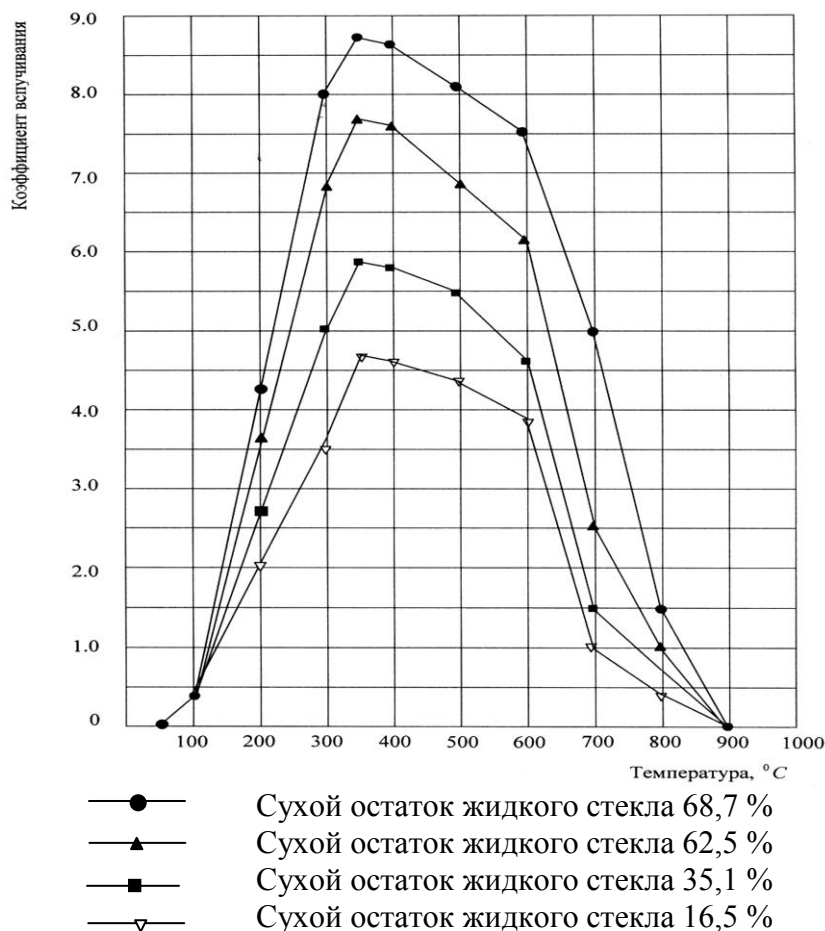


Рис. 1. Изменение коэффициента вспучивания водных растворов силиката натрия с разной концентрацией в зависимости от температуры

Данные ДТГ и РФА согласуются с данными РЭМ, которая фиксирует вспучивание раствора силиката натрия в диапазоне температур 80–400 °С, а затем наблюдается кристаллизация и раскристаллизация силиката натрия. На рис. 4 представлен электронномикроскопический снимок вспучивания водного раствора силиката натрия при температуре 200 °С.

При увеличении температуры до 400 °С РЭМ регистрирует максимальное вспучивание (рис. 5). Поверхность подложки полностью закрыта вспененной массой силиката натрия, что подтвердилось экспериментальными исследованиями: коэффициент вспучивания силиката натрия максимален при температуре 350 – 400 °С, а затем начинается уменьшение объема вспененной структуры пенококса. При повышении температуры до 600 °С объем вспененного пенококса уменьшается на 12,4 %. Объясняется это наступающей кристаллизацией силиката натрия. Так, методом РЭМ (рис. 6) при температурном воздействии 600 °С зафиксировано начало процесса кристаллизации силиката натрия, расстояние между отдельными частицами силиката натрия достигает 2 мкм; поверхность защищаемой подложки оголяется.

При температуре 900 °С РЭМ фиксирует раскристаллизацию силиката натрия, образование пальчиковой структуры силиката натрия, поверхность кристаллической структуры трещиноватая, разрывы сплошности силикатно-натриевой структуры велики (рис. 7).

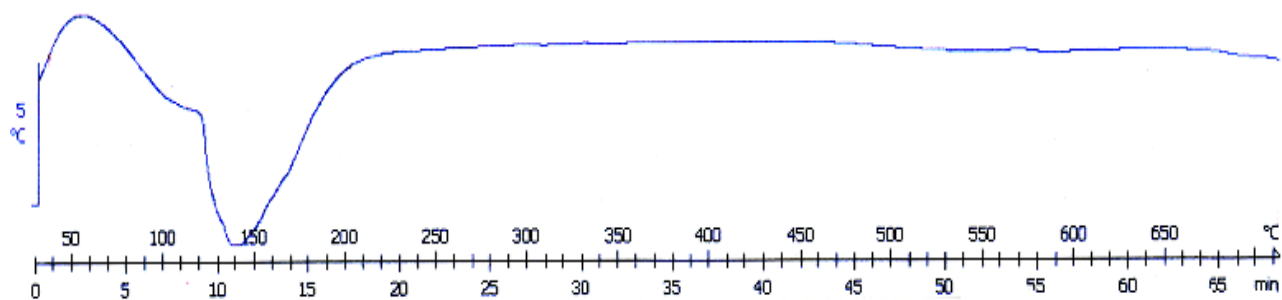


Рис. 2. Термограмма водного раствора силиката натрия (величина сухого остатка 35,1 %)

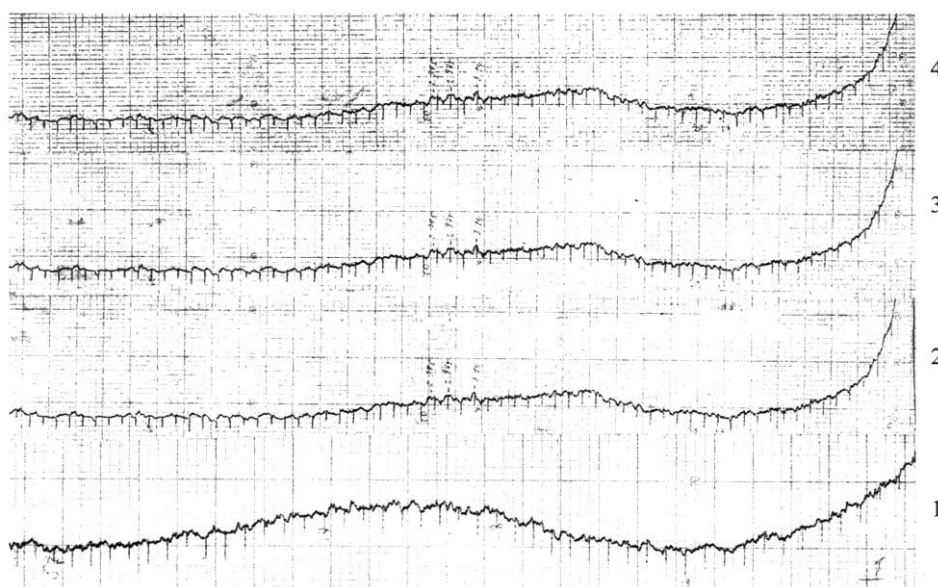


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы водного раствора силиката натрия после термического воздействия (величина сухого остатка 35,1 %): 1 – 20 °С; 2 – 200 °С; 3 – 400 °С; 4 – 900 °С

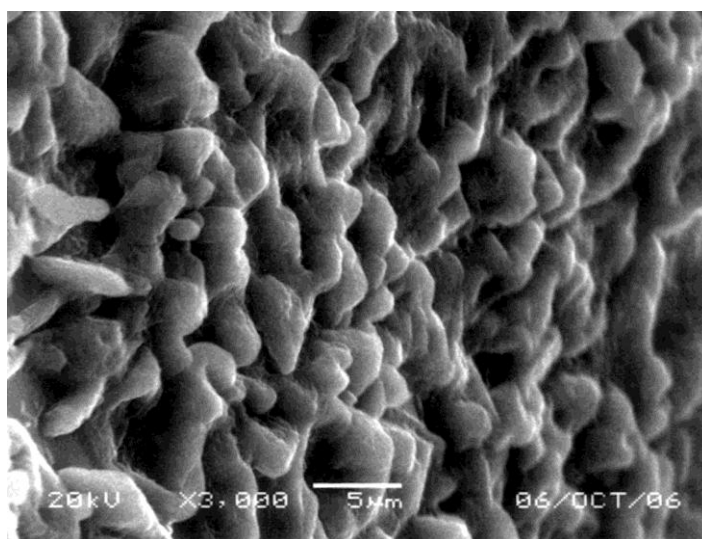


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок водного раствора силиката натрия после нагрева (сухой остаток 35,1 %) при температуре 200 °С, увеличение 3000

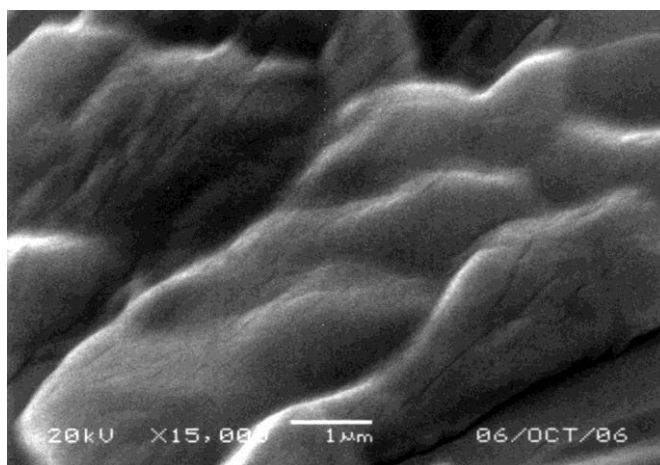


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок водного раствора силиката натрия после нагрева (сухой остаток 35,1 %) при температуре 400 °С, увеличение 15000

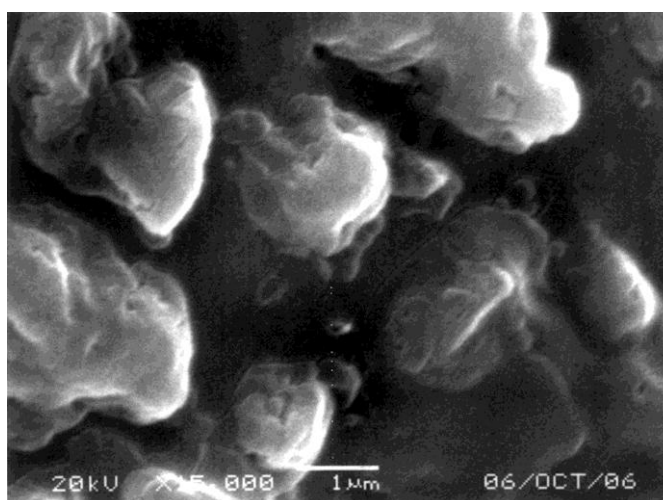


Рис. 6. Электронномикроскопический снимок водного раствора силиката натрия после нагрева (сухой остаток 35,1 %) при температуре 600 °С, увеличение 15000

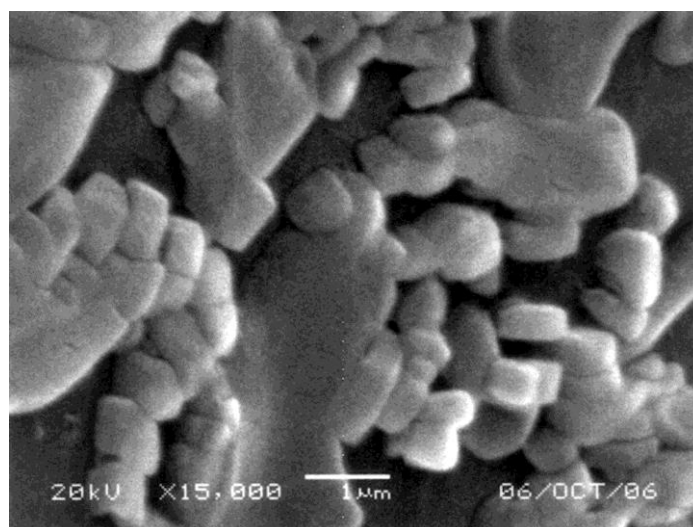


Рис. 7. Электронномикроскопический снимок водного раствора силиката натрия после нагрева (сухой остаток 35,1 %) при температуре 900 °С, увеличение 15000

Выводы. Таким образом, водные растворы силиката натрия могут быть эффективным связующим для термостойких вспучивающихся композиций до 400 °С. При повышении температуры от 400 до 900 °С для этого связующего характерны процессы кристаллизации, последующей раскристаллизации и полного выгорания ячеистой структуры образующегося пенококса.

Список литературы

1. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Перцев В.Т., Рудаков О.Б., Калач А.В. Экспертная оценка пожарной опасности в строительстве и на транспорте // Судебная экспертиза. – 2006, №2. – С. 73-79.

2. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Рудаков О.Б. Оптимизация составов силикатной карбонатно-трепельной структуры при формировании термоогнестойких вспучивающихся покрытий строительных конструкций // Транспортное строительство. – 2008, №2, – С. 14-16.

Суровцев Игорь Степанович – д.т.н., профессор, ректор Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vestnik_vgasu@mail.ru; тел.: (473) 2715268.

Никулина Татьяна Дмитриевна – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Поляков Владимир Анатольевич – аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru; тел.: (473) 2711617.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru; тел.: (473) 2-71-16-17.

С.А. Пополитова, Н.С. Мыльникова, Ю.С. Альбинская, Е.В. Снычева, С.С. Глазков

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих – неполярной, кислотной и основной для древесины березы и полимерного модификатора на основе поливинилацетата. Установлены физико-механические и энергетические свойства модифицированной древесины, которые согласуются со структурными и функциональными особенностями материалов.

Ключевые слова: модификация, пропитка олигомеры, полимеры, физико-механические свойства древесных образцов, свободная поверхностная энергия и ее составляющие.

Введение. Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Качество композиционных материалов в большой степени определяется уровнем адгезионного контакта на границе раздела фаз «наполнитель – связующее», который в свою очередь зависит от характера межфазного взаимодействия [1, 2]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [3-5].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленной химической модификации древесины различных пород изучение поверхностных энергетических характеристик древесного образца методом тестовых жидкостей. При достижении поставленной цели решались следующие задачи: выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей. В работе в качестве объектов исследования служили образцы древесины следующих пород: сосна, дуб и береза. Свойства исходной древесины представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исходных пород древесины

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} , %	Коэфф. разбухания*			Твердость торцевая, Н/мм ²
					радиальный	тангенциальный	объемный	
Сосна	505	66,4	1,31	185	0,18	0,31	0,51	28,4
Береза	640	58,0	0,91	135	0,29	0,34	0,65	46,3
Дуб	690	54,9	0,80	116	0,20	0,30	0,52	65,5

* - отношение частичного P_w или полного P разбухание к влажности образца, %

Анализируя данные табл. 1, приходим к следующим интересным выводам.

Для приведенных пород древесины в ряду сосна, береза, дуб с увеличением плотности древесины происходит уменьшение пористости и соответственно удельного объема пустот, максимальной влажности и отмечается рост прочностных показателей, в частности, твердости торцевой. Однако коэффициент набухания, который может характеризовать формостабильность древесного материала, нарушает указанную закономерность.

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки [6, 7], которые в свою очередь зависят, на наш взгляд, от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так, для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных стенок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок.

При изучении энергетических характеристик модифицированной поверхности твердых тел применялись тестовые жидкости с известными энергетическими характеристиками (вода, диодметан, формамид) [8].

Методами исследования служили: метод Ван-Осс-Гуда (VOG) – метод тестовых жидкостей; стандартные (по ГОСТу) методы определения физико-механических показателей исходной и модифицированной древесины; прикладная программа “Mathcad”.

Согласно современным представлениям, свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной – Лившица-Ван-дер-Ваальсовой (σ^{LW}) и двух полярных – кислотной (σ^+) и основной (σ^-). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между отдельными компонентами СПЭ выражаются соотношениями (1) [9]:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB} \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+\sigma^-} \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+\sigma^-} \end{aligned} \quad (1)$$

Экспериментальная часть. В данной работе определение компонентов СПЭ исследуемых тел проведено с помощью метода Ван-Осс-Гуда или метода тестовых жидкостей. В основе метода лежит аддитивный характер дисперсионных сил, состояние равновесия между которыми на границе раздела трех фаз – жидкость, твердое тело и газ можно представить в виде схемы на рис. 1.

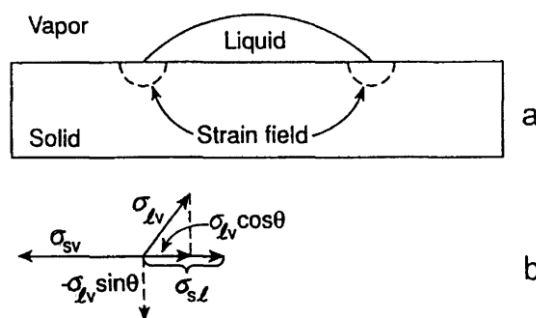


Рис. 1. Схема неподвижной капли на поверхности твердого тела (а), с указанием сил действующих на границе соприкосновения трех фаз (б): σ_{LV} - поверхностное натяжение на границе жидкость – газ; σ_{SV} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ; σ_{SL} - поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость; Liquid – жидкость; Solid – твердое тело; Vapor -газ; Strain field – область напряжения.

Нами были использованы следующие тестовые жидкости: неполярная – дийодметан и две полярных – вода и формамид с известными величинами СПЭ, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты поверхностной энергии тестовых жидкостей [8]

Жидкости	σ , мДж/м ²	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}$, %
Вода	72.80	21.80	51.00	25.50	25.50	70.06
Дийодметан	50.80	50.80	0.00	0.00	0.00	0.00
Формамид	58.00	39.00	19.00	2.28	39.60	32.76

Баланс сил в точке трех фаз, представленный на рис. 2 положен в основу получения системы трех уравнений (2), ранее представленных в обзоре [9]. Данная система необходима для определения трех составляющих СПЭ исследуемой поверхности: неполярной σ^{LW} и двух полярных - кислотной σ^+ и основной σ^- .

Измеряя краевые углы смачивания каждой из тестовых жидкостей на исследуемом материале, и подставляя их величины в систему уравнений (2) с помощью программы Mathcad, были рассчитаны компоненты СПЭ.

$$\begin{aligned} \sigma_s^{LW} &= \frac{1}{4} \sigma_{пробная} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 = \frac{1}{4} \sigma_{пробная}^{LW} (1 + \cos \theta_{пробная})^2 \\ \sigma_{l1} \cdot (1 + \cos \theta_1)^2 &= (\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l1}^+)^{1/2} \\ \sigma_{l2} \cdot (1 + \cos \theta_2)^2 &= (\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW})^{1/2} + 2(\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-)^{1/2} + 2(\sigma_s^- \sigma_{l2}^+)^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

- где σ – СПЭ (для жидкостей поверхностное натяжение жидкостей), мДж/м²;
 - верхний индекс LW – физические неполярные (Лившиц-Ван-дер-Ваальсовы) компоненты СПЭ, мДж/м²;
 - θ – краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью, градус;
 нижний индекс «пробная» характеризует тестовую неполярную или инертную жидкость, то есть дийодметан;
 - нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или жидкости соответственно;
 - нижние индексы 1 и 2 указывают на принадлежность параметров двум полярным тестовым жидкостям, например, воде и формамиду;
 - верхние индексы + и – Льюисовы кислотные и основные компоненты поверхностного натяжения соответственно.

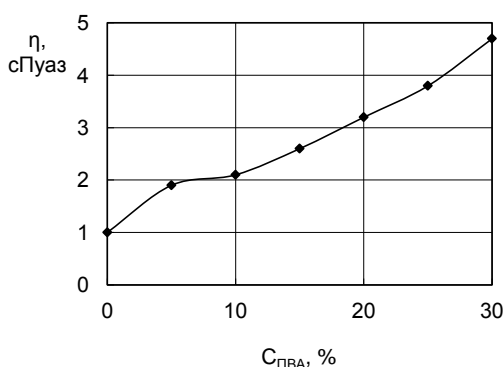
В предварительных исследованиях были изучены представители различных классов полимеров и олигомеров, представленные в табл. 3.

Свойства модификаторов

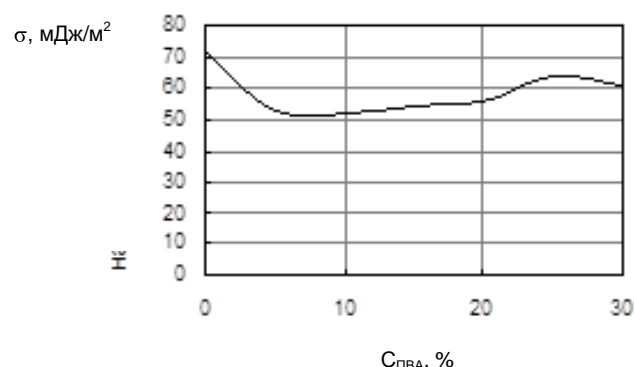
Название	Структурная формула	M_n	n	d_{15}^0 , кг/м ³	$T_{пл}/T_{размят}$, °С
Парафин	$CH_3-[CH_2]_n-CH_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$C_{15}H_{31}-C(=O)-C_3H_6$	690	-	945	70-85-
ПФС	$H-[O-CH_2-C(CH_2-OH)_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH]_n$	1500-5000	515	920-990	95-30
ПВА	$-[CH_2-CH(O-C(=O)CH_3)]_n-$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50

Результаты исследований с первыми тремя модификаторами показали перспективность применения для управления энергетическими показателями поверхности контакта полимеров с полярными функциональными группами (пентафталевая смола – ПФС) [3]. Исходя из структурно-функциональных особенностей поливинилацетата (ПВА) были проведены исследования пропиточных модифицирующих составов на его основе.

Начальный этап исследований посвящен исследованию свойств растворов ПВА с различной концентрацией, представленных на рис. 2.



а



б

Рис. 2. Влияние концентрации раствора ПВА на содержание полимера в древесине $S_{дПВА}$ (а) и прочность древесного образца $\sigma_{п}$ (б)

Как следует из рис. 2а, вязкость растворов с повышением концентрации полимера почти монотонно растет. Поверхностное натяжение рис. 2б показывает, что при низких концентрациях полимера 5-10 % наблюдается снижение данного показателя, что благоприятно для процессов пропитки.

Далее в исследованных растворах ПВА проводилось вымачивание стандартных образцов (в течение 2-24 ч) березы с последующей сушкой в вытяжном шкафу и в дальнейшем в эксикаторе до постоянной массы. Обработанные образцы исследовали на прочностные свойства и показатели водостойкости.

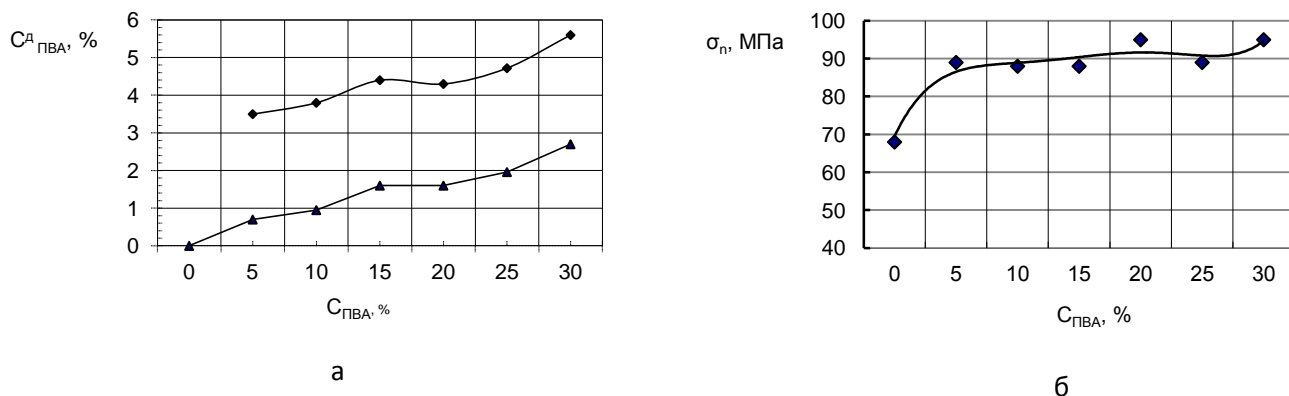


Рис. 3. Влияние концентрации раствора ПВА на содержания полимера в древесине (а) и прочность древесного образца (б)

Как видно из рис. 3б прочность не существенно увеличивается с ростом полимера в образце древесины. То есть увеличение содержания полимера более чем в 5 раз не приводит к повышению прочности более чем на 5 -10 %.

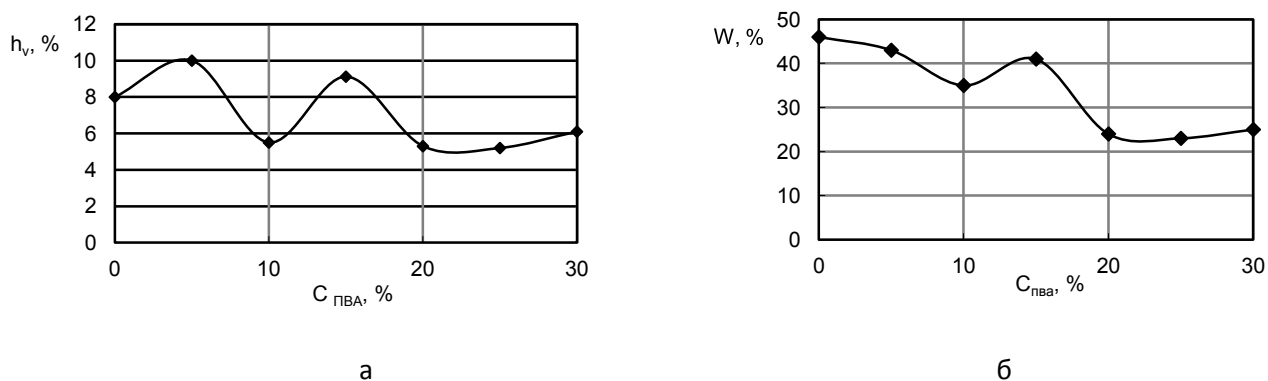


Рис. 4. Зависимости показателя объемного набухания (а) и водопоглощения (б) для модифицированной березы.

Показатели объемного разбухания рис. 4а и водопоглощения рис. 4б при общем снижении данных величин для модифицированных образцов березы имеют пикообразный характер, что вероятно определяется в области низких концентраций более устойчивыми ассоциатами со структурно-функциональной поверхностью древесины.

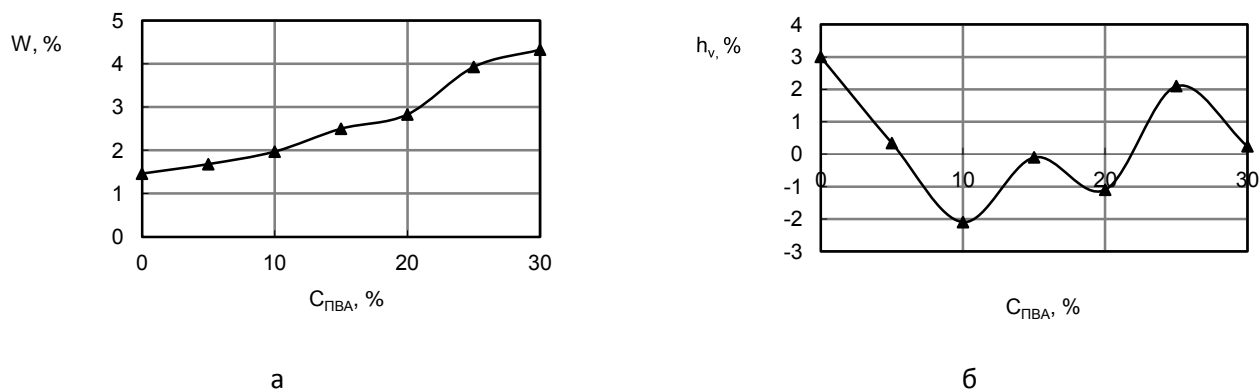


Рис. 5. Зависимости показателя водопоглощения (а) и объемного набухания (б) для модифицированной и вымоченной и тщательно высушенной березы.

Данное соображение подтверждается при дальнейшем исследовании вымоченной и тщательно высушенной древесины (рис. 5а, б), где можно отметить существенный рост остаточного содержания влаги и разбухания в диапазоне большого содержания полимера в модифицированных образцах. Более того для объемного набухания наблюдается переменный характер кривой, где для низких концентраций отмечено либо нулевое либо отрицательное значение величины. Данная информация может служить подтверждением ранее высказанной гипотезе об образовании более устойчивых ассоциатов полимера с древесиной, что проявляется в повышенной формостабильности модифицированных образцов.

Энергетические характеристики поверхности модифицированного образца изучали с помощью установки приведенной на рис. 6.

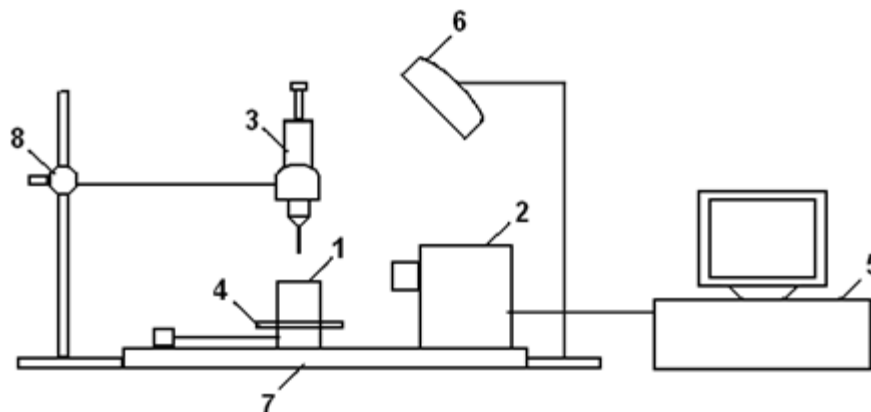


Рис. 6. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 – исследуемый образец; 2 – цифровая видеокамера; 3 – шприц-дозатор; 4 – подвижная платформа; 5 – компьютер; 6 – светильник; 7 – стационарная платформа; 8 – лабораторный штатив

На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры подсоединенной к персональному компьютеру. Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали и получали величину равновесного краевого угла смачивания.

Результаты статистической обработки экспериментально-аналитических величин для краевого угла смачивания тестовых жидкостей и соответствующих компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в табл. 4.

Таблица 4

Энергетические характеристики модифицированной поверхности древесины

Содержание ПВА, % масс.	σ^{LW}	σ^-	σ^+	σ^{AB}	σ	$\frac{\sigma^{AB}}{\sigma}, \%$
0	39,6	21,0	2,2	13,6	53,2	25,6
5	43,4	0,009	0,5	0,14	43,6	0,31
10	38,6	2,7	0,4	2,1	40,7	5,1
15	41,2	5,9	1,3	5,5	46,7	11,8
20	41,5	18,7	1,4	10,2	51,7	19,7
25	39,0	59,7	9,0	46,5	85,4	54,4
30	39,7	27,0	0,6	8,3	47,9	17,2

Данные табл. 4 согласуются с ранее рассмотренными результатами физико-механических свойств модифицированной древесины. Так, для нижнего интервала концентраций полимера наблюдается более высокая гидрофильность, определяемая низким содержанием кислотно-основной компоненты при минимальных значениях СПЭ.

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты согласуются со структурой и функциональным содержанием как модификаторов (табл. 3), так и физико-химическими (табл. 2) и энергетическими показателями используемых пород древесины

Выводы. Таким образом, в работе были получены данные физико-механических испытаний модифицированной поливинилацетатной дисперсией древесины березы, а также ее свободной поверхностной энергии. Наблюдается корреляция формостабильности образцов с энергетическими характеристиками модифицированной поверхности. Выявлены эффективные концентрации растворов поливинилацетатной дисперсии, обеспечивающие рост прочности и показателей водостойкости древесины. На основании анализа результатов проведенных исследований можно судить о перспективности данных исследований и возможности в дальнейших работах развить и уточнить выявленные тенденции.

Список литературы

1. Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. - Липецк: НПО «Ориус», 1994. - 153 с.
2. Бормотов А.Н., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Данилов А.М., Соколова Ю.А. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография. - М: Изд-во Палеотип, 2006. - 272 с.
3. Глазков С.С. Сорбционные процессы с периодическим изменением полярности целлюлозосодержащей поверхности композитов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Т. 9, вып. 2. - С. 233- 238.
4. Глазков С.С. Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Т. 9, вып. 1. - С. 59- 65.
5. Глазков С.С. Адсорбционные процессы в условиях изотермической пропитки древесины растворами олигомеров // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2008. - Т. 8, вып. 3. - С. 454 - 464.
6. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесная промышленность, 1973. - 400 с.
7. Харук Е.В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. - Новосибирск: Наука, 1976. - 190 с.
8. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Monopolar surfaces // Chem. Rev. – 1988. - V. 88. - P. 927-941.
9. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum. - 1992. - P. 1-27.

Пополитова Светлана Александровна – студентка первого курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Мыльникова Наталья Сергеевна – студентка первого курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Альбинская Юлия Сергеевна – аспирантка, ведущий инженер кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru; тел. (473)2369350

Снычева Елена Васильевна – к.х.н., докторант кафедры физики и химии Воронежского ГАСУ. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru; тел. (473)2717617.

Глазков Сергей Сергеевич – д.т.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

А.А. Лукин, З.С. Лукина, А.К. Тарханов, С.С. Пядухов, А.И. Никишина

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕКСТУРЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВАХ Fe-Ni

Исследуется эволюция аксиальных текстур при фазовом превращении в сплавах железо-никель. Установлено, что при деформировании волочением образца в γ -состоянии формируются текстуры волочения $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$, причем текстура $\langle 100 \rangle$ выражена очень слабо. При обратном превращении мартенсита деформации в аустенит всегда возникает исходная текстура $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$.

Ключевые слова: *текстура, кристаллографические плоскости и направления, деформация, фаза, мартенситное превращение, фазовое превращение.*

Введение. В физическом металловедении фазовые превращения в твердом состоянии занимают центральное место, так как для достижения необходимого уровня свойств почти все промышленные сплавы после выплавки подвергаются термической обработке. В результате протекания при термообработке процессов возврата и рекристаллизации или других фазовых превращений изменяется микроструктура сплавов. Существуют два главных типа фазовых превращений: полиморфные превращения и реакции выделения. При полиморфном превращении, например железа, кобальта или титана, происходит изменение кристаллической структуры. В таком превращении участвуют все атомы, в нем заложены огромные возможности изменения микроструктуры сплава. В реакциях выделения, которые являются определяющими для сплавов на основе алюминия, меди и никеля, главный способ изменения микроструктуры заключается в легировании элементами, которые растворимы в основном металле при высоких температурах, но выделяются из раствора при более низких температурах.

Теоретическая часть. Кристаллографическая текстура представляет собой преимущественную ориентацию кристаллографических плоскостей и направлений относительно выбранных в пространстве металла плоскостей и направлений.

Если множество зерен имеют одинаковую ориентацию (плоскости и направления) в пространстве металла, то говорят, что металл обладает преимущественной кристаллографической текстурой (или текстурован). Металл может иметь несколько преимущественных ориентаций зерен, или несколько типов текстуры.

Кристаллографические текстуры во многом определяют анизотропию механических и физических свойств металлов, поэтому их изучению уделяется большое внимание.

Можно отметить, что управление текстурой дает возможность регулировать пластичность, что особенно важно для холодной деформации малопластичных металлов; дает возможность снижения сопротивления деформации, а, следовательно, и энергозатрат на деформацию и себестоимость готового изделия.

Текстура деформированного металла зависит от многих факторов, среди которых следует отметить исходную текстуру литого металла, тип кристаллической решетки, температуру, степень и скорость деформации, условия трения на контакте металла с деформирующим инструментом, схему напряженно-деформированного состояния. Зачастую эти факторы оказывают на процессы текстурообразования противоположное влияние.

Обсуждение результатов. В процессе фазовых превращений новые фазы, как правило, образуются в твердом состоянии в кристаллической форме. При этом вновь возникающие кристаллы часто закономерно ориентированы относительно кристаллов старой фазы. Если такая закономерная ориентационная связь отсутствует или если старые вновь

кристаллы не имеют преимущественной ориентировки, то ориентировка образующихся кристаллов также хаотична. Если же до превращения наблюдалась преимущественная ориентировка, то, при закономерной ориентационной связи, кристаллы новых фаз ориентируются также закономерно. Ориентационная связь часто очень сложна и даже в монокристаллах приводит к большому разнообразию ориентировок. Прежде всего, следует указать на текстуры превращений некоторых метастабильных аустенитных сплавов железа, в которых превращение протекает как при глубоком охлаждении (до $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$) в сплавах Fe-30 % Ni, так и при деформации. Если проволоку из железоникелевого сплава деформировать волочением в γ -состоянии, то в ней выявляются обычные текстуры волочения $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$, причем текстура $\langle 100 \rangle$ выражена очень слабо.

Оси текстуры $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$

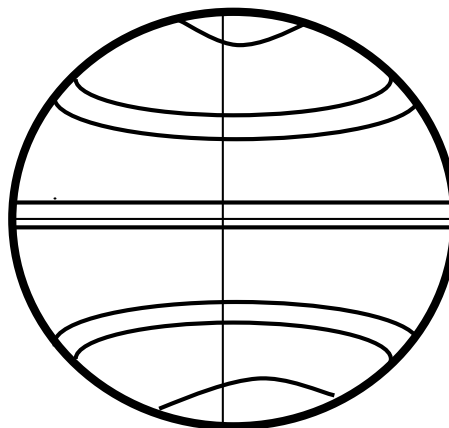


Рис. 1. Типичная аксиальная текстура с осями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в сплаве Fe-30 % Ni, деформированном волочением в γ -состоянии

При охлаждении проволоки до температуры минус $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекает мартенситное превращение. Исходное состояние проволоки – двойная аксиальная текстура, а также сложность механизма превращения не позволяет описать возникающую при охлаждении аксиальную текстуру простыми индексами. Однако не вызывает сомнения, что превращение протекает по описанному впервые Нишиямой [1] ориентационному соотношению.

$$(111)_{\gamma} \parallel (110)_{\alpha} \text{ и } [\bar{1}10]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha}$$

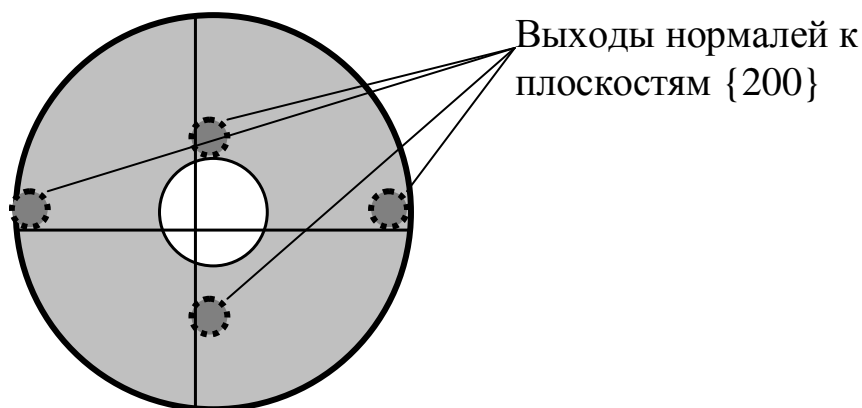


Рис. 2. Типичная аксиальная текстура с осью близкой к $\langle 210 \rangle$ в сплаве Fe-30 % Ni, претерпевшем мартенситное превращение. Ось текстуры перпендикулярна плоскости проекции

Полюсная фигура $\{200\}$ построена таким образом, что ось текстуры перпендикулярна плоскости проекции. Если же ось текстуры расположить вертикально (в плоскости проекции), то вид полюсной фигуры будет иным.

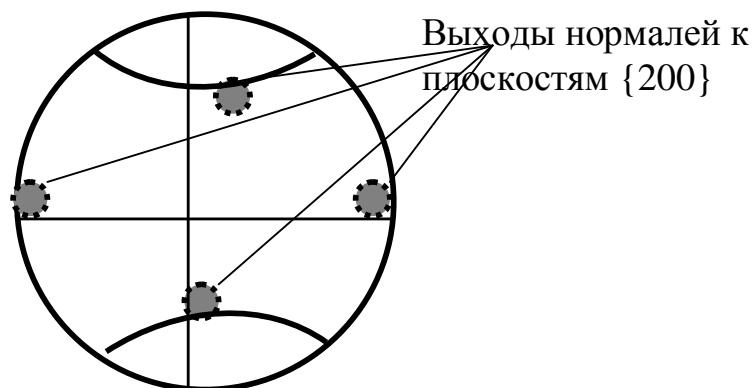


Рис. 3. Типичная аксиальная текстура с осью близкой к $\langle 210 \rangle$ в сплаве Fe-30 % Ni, претерпевшем мартенситное превращение. Ось текстуры лежит в плоскости проекции

Если такую, претерпевшую мартенситное превращение проволоку отжигом при $600\text{ }^\circ\text{C}$ вновь перевести в γ -состояние, то восстанавливается прежняя текстура волочения $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$.

В зависимости от содержания Ni уже при деформации проволоки в аустенитном состоянии можно получить мартенсит. Было показано, что в проволоке, не имевшей текстуры в исходном состоянии, после деформации возникало около 40 % мартенсита деформации с текстурой $\langle 110 \rangle$.

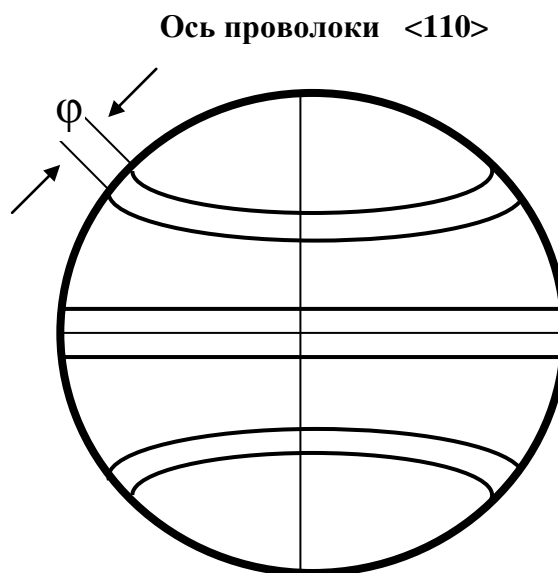


Рис. 4. Аксиальная полюсная фигура $\{200\}$ проволоки после протяжки $\epsilon = 65\%$, ϕ – рассеяние текстуры. Ось текстуры лежит в плоскости проекции

При превращении остаточного мартенсита в результате последующего охлаждения возникала обычная текстура $\langle 210 \rangle$, т.е. ориентационная связь не зависит от мартенсита деформации.

Восстановление прежней текстуры растяжения $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ при обратном переходе в γ -состояние не идет по тому же пути, что и прямое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. В образце, почти не имевшем текстуры, переведенном в α -состояние путем охлаждения, после деформации возникла текстура $\langle 110 \rangle$. Превращение в γ -состояние при нагреве до 450 °С приводило к появлению четкой текстуры $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$, причем в значительной степени преобладали кристаллы, ориентированные в направлении пространственной диагонали. Этот процесс оставался заметным и после окончания превращения, вплоть до 500 °С, когда оставалась только одна ориентировка $\langle 111 \rangle$. Если затем в результате охлаждения опять получали α -состояние, а потом вторично превращали его в γ -состояние, то возникала сложная α -текстура и вновь получалась аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$. Следует отметить, что наблюдавшаяся при 500 °С текстура $\langle 111 \rangle$ исчезала при > 700 °С вследствие вторичной рекристаллизации.

Полученные результаты и их анализ позволяет предположить, что обратное превращение в γ -состояние в противоположность $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению протекает не мартенситным путем, а вследствие образования зародышей. Остаточный аустенит при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении приобретает при деформации свойственную ему двойную аксиальную текстуру. При переходе через точку превращения наличие кристаллов остаточного аустенита приводит к тому, превращенные кристаллы имеют ориентировку $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$. В мартенсите, образующемся только при охлаждении, постоянно имеющийся в наличии остаточный аустенит может также решающим образом повлиять на ориентировку вновь образующихся кристаллов.

Преимущество кристаллов с ориентировкой $\langle 111 \rangle$ при обратном превращении и их дальнейшее увеличение после его окончания может привести к тому, что как при текстуре мартенсита $\langle 110 \rangle$, так и при ориентировке γ -кристаллов $\langle 111 \rangle$ наиболее плотно упакованная плоскость решетки, лежащая в поперечном сечении проволоки, является диатропной. Таким образом, зародышами, вероятно, могут быть γ -кристаллы с ориентировкой $\langle 111 \rangle$, и число превращенных кристаллов $\langle 111 \rangle$ больше, чем число кристаллов $\langle 110 \rangle$. Если число кристаллов $\langle 111 \rangle$ преобладает, то они, по-видимому, способны поедать кристаллы $\langle 100 \rangle$ вследствие роста зерен.

Замечено, что температура обратного превращения была не постоянной; она зависела от протекания процесса рекристаллизации. В недеформированной проволоке, т.е. однажды претерпевшей прямое и обратное превращения, оно происходило при температуре порядка 400 °С. В деформированной проволоке температура обратного превращения сдвигалась к более высоким температурам. Так, например, температура превращения в проволоке, деформированной в α -состоянии, составляла около 450-470 °С. Была построена зависимость температуры обратного превращения в γ -состояние от степени деформации в α -состоянии.

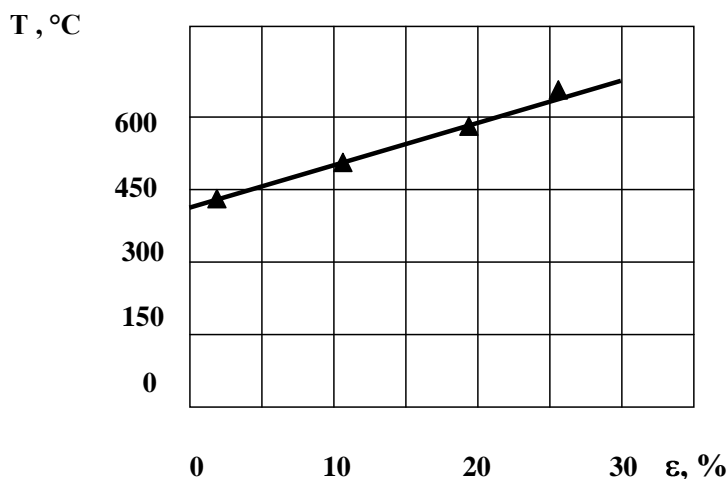


Рис. 5. Зависимость температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения от степени деформации проволоки в α -состоянии

Изменение температуры обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения можно связать с тем, что в деформированном образце превращение может протекать только в том случае, когда служащие зародышами кристаллы аустенита освобождаются от напряжений.

В работе обнаружено явление неравномерного распределения ориентировок γ -кристаллов по сечению проволоки в зависимости от степени обжатия. Так после 80 %-ного обжатия образец содержал порядка 15 % мартенсита деформации, а γ -фаза главным образом имела текстуру $\langle 111 \rangle$ со слабой долей ориентировки $\langle 100 \rangle$, которая на поверхности проволоки была сильнее, чем в середине (на 30 %).

Большинство операций обработки металлов давлением осуществляется в условиях соприкосновения обрабатываемого металла с инструментом, при этом деформируемый материал скользит по поверхности инструмента, в результате чего возникают силы контактного трения, затрудняющие это скольжение.

Контактное трение ведет к возникновению неоднородной деформации. Неоднородность деформаций по объему тела приводит к возникновению дополнительных напряжений, которые, как известно, вызывают увеличение сопротивления металла деформированию и уменьшение его пластичности. Последнее приводит к усложнению технологического процесса: увеличению числа переходов, введению промежуточных отжигов и т.д.

Контактное трение изменяет и схему напряженного состояния образца. Например, если бы при осадке не было трения, то напряженное состояние было бы линейным, а задача по определению величин напряжений и деформаций – очень простой. При наличии контактного трения схема напряженного состояния оказывается объемной, а задача более сложной.

При пластической деформации контактное трение отличается от трения скольжения прежде всего из-за постоянно меняющейся площади поверхности контакта и значительно большей величины контактных давлений. Поэтому, вообще говоря, закон Кулона-Амонтона, определяющий прямопропорциональную зависимость между силой трения и нормальным давлением, не корректен для описания трения при пластической деформации. Однако, учитывая простоту в приложении, его используют при изучении процессов, связанных с обработкой металлов давлением.

Поэтому, обнаруженное явление неравномерного распределения ориентировок γ -кристаллов по сечению проволоки можно объяснить большим влиянием сил трения, на внешние слои проволоки со стороны инструмента при обжатии по отношению к внутренним слоям.

Такое неоднородное влияние сил трения приводит к тому, что внутри проволоки и во внешних слоях, при пластической деформации, работают различные системы скольжения, что и приводит к образованию различной текстуры по сечению образца.

Мартенсит деформации (~15 %), образовавшийся при обжати проволоки в γ -состоянии, также распределен неравномерно по сечению образца. На поверхности проволоки обнаружены слои непревращенной γ -фазы, а содержание мартенсита увеличивалось к сердцевине образца.

Это можно объяснить влиянием двух факторов. Во-первых, различная текстура внутренних и внешних слоев проволоки провоцирует работу различных систем скольжения в этих областях и тем самым способствует или затрудняет мартенситное превращение при деформации [3]. Во-вторых, технологические отжиги проволоки в атмосфере азота, при ее изготовлении, насыщают поверхностные слои азотом, повышая температуру мартенситного превращения и тем самым затрудняя $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение.

Обобщение результатов позволяет сделать выводы: при охлаждении проволоки в аустенитном состоянии, подвергнутой деформации (т.е. имеющей исходную текстуру) в α -фазе возникает аксиальная текстура $\langle 110 \rangle$. В проволоке, чисто аустенитной и бестекстурной в исходном состоянии образовывалась текстура как и в γ -фазе - $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$.

В исследованиях деформационного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения установлено: если в проволоке в исходном состоянии отсутствует текстура, то при деформации ($\gamma \rightarrow \alpha$ превращении) в α -фазе возникает текстура $\langle 110 \rangle$. В проволоке с исходной текстурой $\langle 111 \rangle$ в α -фазе при деформации, сразу возникает очень сложная текстура близкая к ориентировкам $\langle 510 \rangle$ и $\langle 543 \rangle$.

При обратном превращении мартенсита деформации в аустенит всегда возникала исходная текстура, т.е. $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$. Как отмечают некоторые авторы [4, 5] такая текстура наблюдается при рекристаллизации аустенитной железоникелевой проволоки.

Выводы.

1. Установлено, что в проволоке из железоникелевого сплава деформированной волочением в γ -состоянии формируются обычные текстуры волочения $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$, причем текстура $\langle 100 \rangle$ выражена очень слабо.

2. Мартенсит деформации, образовавшийся при обжати проволоки в γ -состоянии, распределен неравномерно по сечению образца. На поверхности проволоки обнаружены слои не превращенной γ -фазы, а содержание мартенсита увеличивалось к сердцевине образца.

3. При обратном превращении мартенсита деформации в аустенит всегда возникает исходная текстура, т.е. $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$.

Список литературы

1. Nishiyama Z. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. - 1984. - 1. - V. 23. - P. 637-664.
2. Лукин А.А., Тарханов А.К., Астанкова Н.С. Вестник физико-технического факультета // Сб. науч. трудов студентов и аспирантов физ.-техн. ф-та. - Воронеж: ВГТУ, 2009. - Вып. 4. - С. 99-101.
3. Matsuda A. // Trans: JIM. - 1978. - Vol. 19, №9. - P. 466-474.
4. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. - М.: Металлургия, 1986. - 312 с.

5. Курдюмов В.Г., Ермолаев Г.Н., Коняев ЮЛ. // Физика металлов и металловедение. - 1976. - Т. 42. - Вып. 2. - С. 441-444.

Лукин Анатолий Александрович – к.ф.-м.н., доцент, кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Лукина Зоя Семеновна – к.п.н., доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Тарханов Андрей Константинович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru; тел.(473)2715004.

Пядухов Сергей Сергеевич – студент, гр ФМ-051 Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Никишина Анна Игоревна – к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ann-nikishina@yandex.ru; тел.(473)2715004

Снычева Е.В.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ПРИМЕРЕ ЛАТЕКСА СКС – 30 АРКМ

В работе освещены методы определения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел и определена свободная поверхностная энергия и ее составляющие латекса СКС – 30 АРКМ

Ключевые слова: молекулярная теория смачивания, свободная поверхностная энергия, латекс СКС – 30 АРКМ

Методы определения свободной поверхностной энергии твердых тел. Определение адгезионной прочности соединений «волокну-связующее» представляет собой достаточно сложную задачу. Для определения адгезии связующего к волокну целесообразно использовать работу адгезии Wa . В выражение для работы адгезии входит свободная поверхностная энергия поверхности взаимодействующих материалов. Определение свободной поверхностной энергии (СПЭ) твердых тел γ_{SV} представляет сложную экспериментальную задачу. Для расчета γ_{SV} используют разные подходы.

Молекулярная теория смачивания Джирифалко-Гуда-Фоукса или макроскопическая модель термодинамического уравнения состояния позволяет определить полярную и дисперсионную составляющую γ_{SV}^d , что крайне важно для понимания принципов регулирования адгезии в конкретных системах:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$$

Для определения γ_{SV} чаще всего используют двухжидкостной метод Оуэнса – Вендта – Кабли. На исследуемый материал капают две тестовые жидкости с известными полярными γ_{LV}^p и дисперсионными γ_{LV}^d компонентами поверхностного натяжения измеряются краевые углы смачивания материала тестовыми жидкостями. В рамках этого метода $\gamma_{SV}^d = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$ рассчитывают путем решения системы из двух уравнений:

$$\begin{aligned} (1 + \cos\theta_{L1}) \gamma_{LV(1)}^d &= 2(\gamma_{LV(1)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(1)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \\ (1 + \cos\theta_{L2}) \gamma_{LV(2)}^d &= 2(\gamma_{LV(2)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(2)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \end{aligned}$$

где θ_{L1} и θ_{L2} - краевые углы капель тестовых жидкостей на поверхности, $\gamma_{LV(1)}^p$, $\gamma_{LV(2)}^p$, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(2)}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей.

В последнее время особое внимание уделяется кислотно-основным взаимодействиям при изучении их роли в образовании межфазных связей. В подходе к определению γ_{SV} методом смачивания, предложенным Ван Оссом, Чадхри и Гудом, учтено взаимодействие твердого тела и смачивающей жидкости за счет донорно-акцепторных связей γ_{SV}^{ab} при допущении, что именно эти взаимодействия определяют величину γ_{SV}^p , вклад в которую остальных видов недисперсионных сил (ориентационные, индукционные, водородные связи) пренебрежимо мал. Согласно современным представлениям, СПЭ любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной – Лившица-Ван-дер-Ваальсовой (γ_{SV}^{lw}) и двух полярных – кислотной (γ_{SV}^+) и основной (γ_{SV}^-), компонентов свободной энергии, обусловленных электроноакцепторными и электронодонорными взаимодействиями твердого тела с жидкостью соответственно. Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления (смачивание, адсорбцию и адгезию) данного тела:

$$\begin{aligned}\gamma_{SV} &= \gamma_{SV}^{LW} + \gamma_{SV}^{AB} \\ \gamma_{SV}^{AB} &= 2\sqrt{\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^-} \\ \gamma_{SV} &= \gamma_{SV}^{LW} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^-}\end{aligned}$$

Для определения γ_{SV} в рамках данного подхода необходимы экспериментальные значения краевых углов смачивания трех тестовых жидкостей: неполярной жидкости, кислоты Льюиса и основания Льюиса для решения системы из трех уравнений вида (1):

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+})(1),$$

где θ - краевые углы смачивания тестовых жидкостей на поверхности, γ_{sv}^{LW} , γ_{sv}^+ , γ_{sv}^- – Лившица-Ван-дер-Ваальсова, кислотная и основная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей.

В качестве тестовых жидкостей по методу Ван Осса-Чадхри-Гуда обычно используют воду, глицерин, диiodометан, формамид, этиленгликоль, диметилформамид, о-трикрезилфосфат, α -бромнафталин, диметилсульфоксид [1 – 3].

Для анализа рассматриваемых методов был выбран бутадистирольный (α -метилстирольный) латекс СКС – 30 АРКМ. Латекс производят способом полимеризации бутадистирена и стирола в эмульсии. Выделяемый каучук из латекса хорошо смешивается с различными ингредиентами резиновых смесей, а также совместим с другими типами каучуков общего назначения (полибутадистиеновыми, полиизопреновыми) и используется в разных отраслях промышленности.

Экспериментальная часть. Латекс СКС – 30 АРКМ (молярная концентрация латекса 17,5 г/дл, плотность 0,93 г/см³) наносили на стеклянную подложку и высушивали. На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости (воду, формамид или диiodометан) определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры подсоединенной к персональному компьютеру. Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали с помощью программ ПК для редактирования изображений и получали величину равновесного краевого угла смачивания тестовой жидкостью поверхности латекса [4].

Обсуждение результатов. Величины измеренных краевых углов смачивания каждой из тестовых жидкостей на исследуемом материале, были подставлены в систему уравнений (1) для расчета компонентов СПЭ латекса. Значения компонентов СПЭ латекса СКС – 30 АРКМ сведены в таблицу.

Таблица

Свободная поверхностная энергия латекса СКС – 30 АРКМ и выделенного из него каучука

Компоненты СПЭ	Единицы измерения	Методы	
		Оуэнса – Вендта – Кабли [5]	Ван Осса-Чадхри-Гуда
γ^d	мДж/м ²	28,9	-
γ^p	мДж/м ²	4,8	-
D	мДж/м ²	2,7	-
γ	мДж/м ²	33,7	32,30
γ^{LW}	мДж/м ²	-	29,15
γ^-	мДж/м ²	-	15,38
γ^+	мДж/м ²	-	0,16
$\gamma^{AB} \left(\frac{\gamma^-}{\gamma^+} \right)$	мДж/м ²	-	3,15 (96,125)
$\frac{\gamma^{AB}}{\gamma} 100$	%	-	9,75
$\frac{\gamma^p}{\gamma} 100$	%	14,24	-

Примечание: D - параметр кислотности. Значение D>0 говорит о преимущественной кислотности поверхности.

Анализ расчетно-экспериментальных данных показал, что латекс СКС – 30 АРКМ и выделенный из него каучук – неполярное вещество с низкоэнергетической поверхностью. Доля полярной компоненты СПЭ каучука, рассчитанной по методу Оуэнса – Вендта – Кабли составляет 14,24, поверхность с преобладанием кислотного характера (D = 2,7).

Однако, доля полярной компоненты СПЭ латекса, рассчитанной по методу Ван Осса-Чадхри-Гуда составляет 9,75 с преобладанием основной по Льюису (электронодонорной) компоненты СПЭ (доля основной составляющей СПЭ в 96 раз выше кислотной и составляет 15,38 мДж/м²). Основной характер латекса соответствует его строению. Структура латекса (его звенья) содержит бензольное кольцо (π - электронное облако – избыток электронной плотности), которое реагирует с электрофильными реагентами с дефицитом электронной плотности [6].

Выводы. Сравнительный анализ методов Оуэнса – Вендта – Кабли и Ван Осса-Чадхри-Гуда, использованных для нахождения СПЭ твердых тел на примере латекса СКС – 30 АРКМ и выделенного из него каучука показал, что поверхностные характеристики, рассчитанные по методу Ван Осса-Чадхри-Гуда, лучше соответствуют структурной формуле изучаемого материала.

Список литературы

1. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. - М.: Изд-во МГУ, 2010. - 68 с.
2. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. - P. 1-27.
3. Глазков С.С., Рудаков О.Б., Снычева Е.В. Анализ термодинамической совместимости наполнителя и связующего в древесно-полимерных композитах // Известия высших учебных заведений. Строительство. - 2006. - № 5. - С. 102-106.
4. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии. 6-ое изд. / Под общей редакц. А.В. Перцова. - М.: Изд-во МГУ, 1999. - 126 с.
5. Старостина И.А. Кислотно-основные взаимодействия полимеров и металлов в адгезионных соединениях. – Автореф. дис. д-ра хим. наук. - Казань, 2011. - 38 с.
6. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Книга 1. - М.: Химия, 1969. - 576 с.

Снычева Елена Васильевна – к.х.н., докторант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 2717617.

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 691.002.3

А.Н.Бобрышев, Н.Н.Туманова, В.Т.Перцев, П.А.Зубарев, П.И.Кувшинов

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Анализируются прочность и долговечность полимерных композиционных материалов (ПКМ). При этом ПКМ рассматриваются как многокомпонентные и многофазные системы, в которых при их создании и эксплуатации приобретаются неаддитивные свойства, не присущие составляющим компонентам в отдельности. Проанализированы влияние на прочность и долговечность ПКМ содержания и размеры зерен частиц наполнителя, технологических и эксплуатационных факторов. Выведены зависимости, позволяющие прогнозировать свойства ПКМ.

Ключевые слова: полимер, композит, химическая стойкость

Введение. В настоящее время в строительстве, машиностроении, автомобилестроении находят широкое применение различные защитные полимерные композиции на основе эпоксидных, полиуретановых и кремнийорганических соединений [1].

Эпоксидные смолы (олигомеры) являются низкомолекулярными линейными полимерами. Большинство из них, после нанесения на поверхность образуют покрытия с низкими физико-механическими показателями и слабыми защитными свойствами. Для придания эпоксидным олигомерам ценных технических свойств в них создают пространственно-сшитую структуру путем отверждения по реакционно-способным группам олигомера - эпоксидным и гидроксильным. [1].

Теоретическая часть. Полиуретаны – высокомолекулярные соединения, содержащие значительное количество уретановых групп. Обычно эти полимеры получают при взаимодействии полиизоцианатов с веществами, имеющими несколько гидроксильных групп, например с полиэфирами, многоатомными спиртами, гликолями. Такие вещества могут содержать кроме уретановых групп и другие реакционно-способные группы: эфирные (простые и сложные), амидные, мочевиные группы, а также ароматические и алифатические радикалы. Полиуретаны одни из немногих полимеров, у которых возможно регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул, характер межмолекулярных взаимодействий. Подбором соответствующих исходных компонентов можно в широких пределах менять структуру и свойства полиуретанов. Это позволяет получать из полиуретанов всевозможные материалы: клеи, покрытия, синтетические волокна, жесткие и эластичные пеноматериалы, твердые и мягкие эластомеры и т. д. [2].

Широкое применение в строительстве получили кремнийорганические соединения, в которых, в отличие от органических соединений, углеродный каркас заменен зигзагообразной цепью или сеткой, состоящей из нескольких сот чередующихся атомов кислорода и кремния, которые связаны с органическими группами. Неорганическая составляющая придает таким полимерам свойства стекла и минеральных силикатов. Органические группы у атомов кремния сообщают покрытиям водоотталкивающие свойства эластичность и способность хорошо растворяться в органических растворителях. Такой характер молекулярного строения кремнийорганических полимеров придает этим материалам универсальные свойства, делает их чрезвычайно перспективными для защитных

покрытий строительных металлических конструкций и арматуры. Эти покрытия отличаются хорошей адгезией, повышенной твердостью, эластичностью и высокой химической стойкостью [3].

Значительный интерес представляют смесевые композиции на основе эпоксидных, полиуретановых и кремнийорганических соединений.

Области применения лаковых и клеевых полимерных материалов, и технологий с использованием полимерных композитов предполагают контакт с агрессивными средами (вода, щелочи, кислоты и т.п.). Следовательно, важным фактором для оценки эксплуатационных свойств полимеров является их коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Экспериментальная часть. Как правило, полимерные композитные материалы (ПКМ) являются стойкими к действию агрессивных сред. Тем не менее, срок службы композитов ограничен, и это вызывает необходимость изучения процесса развития их деформаций в условиях действия агрессивных сред.

Агрессивность среды во многом определяется способностью ее диффузионного проникания в свободное межмолекулярное пространство полимерной матрицы. В результате диффузии происходит набухание или растворение матрицы, количественно оцениваемое по степени массопоглощения.

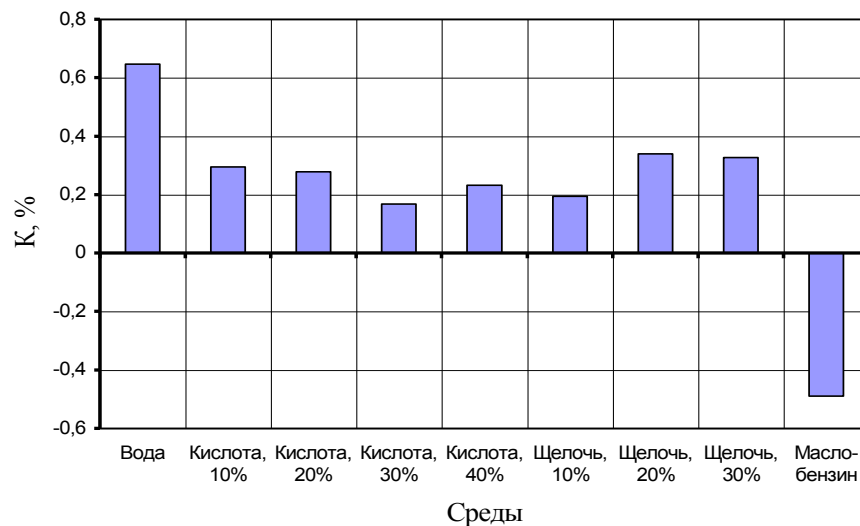


Рис. 1. Изменение массопоглощения эпоксиполиуретанового композита в различных агрессивных средах на 60-е сутки.

Длительный контакт с агрессивной средой вызывает распад химических связей матрицы, сопровождаемый разупрочнением композита. При этом снижение прочности $\Delta\sigma$ пропорционально массопоглощению (рис. 2)

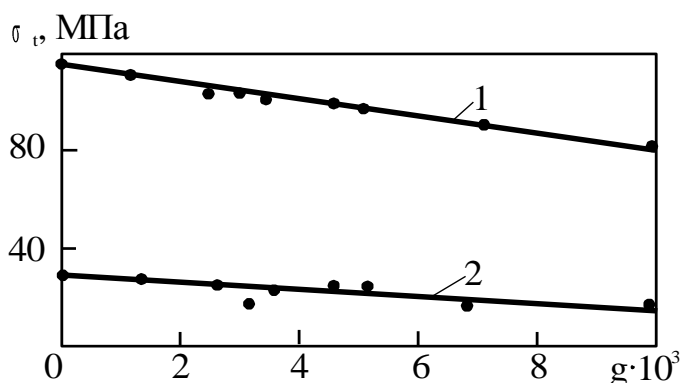


Рис. 2. Зависимость прочности полиэфирного композита при сжатии (1) и изгибе (2) от степени массопоглощения в воде

$$\Delta\sigma = \beta_m g, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_t$; σ_0 – начальная прочность ПКМ; σ_t – прочность ПКМ после экспозиции в среде в течение времени t ; β_m – коэффициент пропорциональности. Кинетика ограниченного массопоглощения в классическом представлении дается выражением:

$$g = g_m [1 - \exp(-\omega_m t)], \quad (2)$$

Зависимость снижения прочности от длительности экспозиции с учетом формул (1) и (2) получим из выражения

$$\sigma_0 - \sigma_t = \beta_m g_m [1 - \exp(-\omega_m t)]$$

Или

$$C_t = C_m [1 - \exp(-\omega_m t)] \exp(\omega_m t), \quad (3)$$

где $C_t = \sigma_t / \sigma_0$ – так называемая стойкость композита; $C_m = \sigma_{\min} / \sigma_0$; σ_{\min} – минимальная прочность ПКМ, соответствующая максимальной степени массопоглощения g_m ; ω_m – скорость распада структурных связей.

Формула (3) имеет более простой вид в значениях напряжения

$$\sigma_t - \sigma_{\min} = (\sigma_0 - \sigma_{\min}) \exp(-\omega_m t)$$

Для неограниченного массопоглощения $\sigma_{\min} = 0$, а прочность экспоненциально снижается в зависимости от длительности экспозиции

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-\omega_m t). \quad (4)$$

Поэтому формула (4) является частной формой более общей зависимости (3). Проверка выражений (3) и (4) показала сходимость расчетных и экспериментальных данных (рис. 3).

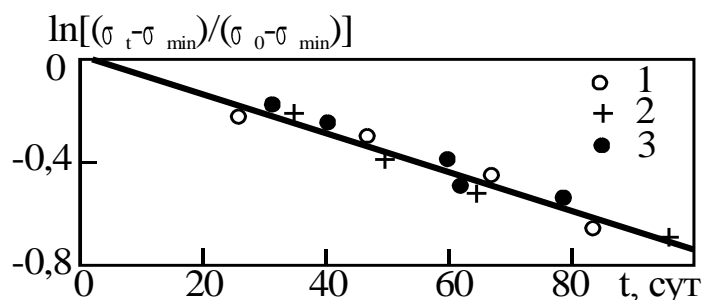


Рис. 3. Изменение прочности полиэфирного композита ($\sigma_0 = 95$ МПа), наполненного молотым кварцем ($S_u = 50$ м²/кг), в зависимости от времени экспозиции в агрессивных средах: 1 – в воде ($\sigma_{\min} = 60$ МПа); 2 – в 15%-ном растворе серной кислоты ($\sigma_{\min} = 65$ МПа); 3 – в 15%-ном растворе едкого натра ($\sigma_{\min} = 0$)

Рассмотрим кинетику деструкций ПКМ на модели распада структурных связей. Принимаем, что процесс развития деструкций протекает по термофлуктуационному механизму [5]. Вероятность распада связей определяется зависимостью

$$p_t = \exp \left[-u_0 \left(n_0 - n_t \right) / RT \right], \quad (5)$$

где n_0 – начальное число структурных связей в ПКМ; n_t – число нарушенных за время t связей.

Прочность ПКМ обратно пропорциональна p_t , откуда имеем

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp \left[u_0 n_t / RT \right]. \quad (6)$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma_1 \exp \left[u_0 n_0 / RT \right]$ – начальная прочность ПКМ, σ_1 – прочность единичной связи. Из (4) и (6) следует

$$n_t = \omega_m t. \quad (7)$$

Повышение температуры вызывает интенсификацию химической деструкции. В этой связи представляет практический интерес обобщенная температурно-временная зависимость деструкций, которая определяется из выражений (3), (6) и (7)

$$C_t = C_m \left[-\exp \left(-u_0 \omega_m t / RT \right) \right] \exp \left(-u_0 \omega_m t / RT \right). \quad (8)$$

Стойкость ПКМ повышается различными методами. В первую очередь она зависит от правильного подбора полимера, химически инертного по отношению к среде, концевые группы макромолекул которого имеют малую полярность, что снижает его взаимодействие с ионами электролитов. Большое влияние на стойкость оказывают химические добавки – стабилизаторы деструкции и дисперсные наполнители.

По характеру своего действия добавки делятся на два больших класса. К первому из них относятся вещества, заполняющие пустоты и поры композита и препятствующие диффузионному проникновению среды, а также обладающие отталкивающим действием по отношению к ней. Например, добавки низкомолекулярных кремнийорганических веществ, в силу своих выраженных гидрофобных свойств, повышают водостойкость ПКМ. Некоторые

дисперсные неорганические наполнители, вследствие высокой адсорбционной активности, способны образовывать и удерживать у поверхности отдельных частиц ассоциаты молекул среды. В результате агрессивная среда выделяется в самостоятельную фазу композита, в виде микроскопических локализованных включений, распределенных в объеме материала.

Ко второму классу добавок относятся вещества (стабилизаторы деструкции), вступающие в химическое взаимодействие со средой. Образующиеся продукты реакции обладают либо инертностью по отношению к ПКМ, либо, по крайней мере, гораздо меньшей, чем у среды, агрессивностью. Кроме того, они должны иметь высокое диффузионное сопротивление и тем самым сдерживать распространение среды в массив композита. В рассматриваемом аспекте особое внимание заслуживает явление упрочнения композитов в агрессивной среде в начальный период экспозиции (рис. 4), не вписывающееся в привычные рамки понятий о термохимической деструкции.

Подобное явление наблюдается только в случае ограниченного массопоглощения для ПКМ, химически не взаимодействующих со средой. Здесь упрочнение непосредственно связано с временным «залечиванием» средой поверхностных дефектов. Одновременно в поверхностном слое ПКМ происходит химически активированный процесс разрыва связей в перенапряженных участках, сопровождающийся релаксацией внутренних напряжений и более равномерным их распределением в протяженных областях.

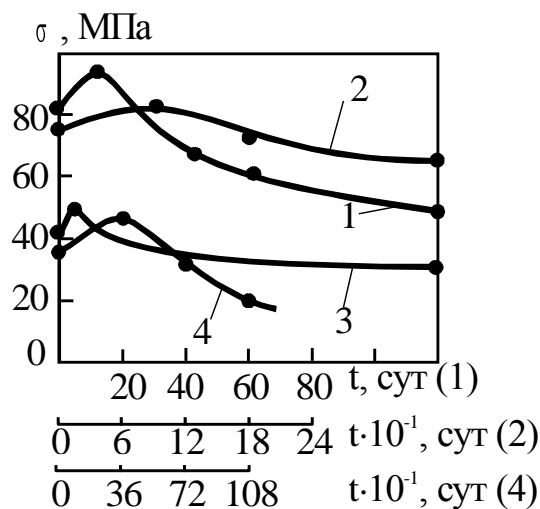


Рис. 4. Упрочнение композитов в агрессивных средах. 1 – полиэфирный дисперсно-наполненный композит в 15 %-ном растворе серной кислоты; 2 – эпоксидный дисперсно-наполненный композит в 20%-ном растворе серной кислоты; 3 – полиэфирный полимербетон в 30 %-ном растворе серной кислоты; 4 – цементный бетон в 5 %-ном растворе сульфата натрия

Однако в немалой степени упрочнение обязано повышению общей поверхностной энергии, обусловленному возникновением в композите локализованных включений среды. При этом последние с течением времени увеличивают свои размеры и в дальнейшем, коалесцируя между собой, образуют сплошные микроканалы. Очевидно, что изменение поверхностной энергии ПКМ зависит от размеров микровключений.

Подразумевая, что размеры микровключений линейно увеличиваются со временем, аналогично формуле (7) находим

$$h_i = \omega_i t, \quad (9)$$

где h_i – размер единичного микровключения; ω_i – скорость квазистационарного роста микровключения среды. Снижение энергии ПКМ, связанное с возникновением микровключения, согласно модели Гриффитса, равно

$$U_i = \left(\frac{\sigma_i^2 \pi h_i^3}{12E} \right) - \alpha \pi h_i^2, \quad (10)$$

где σ_i – напряжение в области микровключения. Из формулы (10) следует, что упрочнение возможно лишь в том случае, когда размеры микровключений малы и не достигают своих критических значений. Примем, что при этом для M микровключений соблюдается условие $h_1 \approx h_2 \approx \dots \approx h_i$. Суммарное изменение энергии, обусловленное M микровключениями, с учетом зависимости (6) равно

$$u_0 n_t = M \left[\frac{\sigma_i^2 \pi h_i^3}{12E} - \alpha \pi h_i^2 \right]. \quad (11)$$

Подстановка выражений (9) и (11) в (6) дает

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp \left[\left(\frac{\sigma_i^2 \pi M \omega_i^3}{12ERT} \right) t^3 + \left(\frac{\alpha \pi M \omega_i^2}{RT} \right) t^2 \right]. \quad (12)$$

Полученная зависимость качественно описывает упрочнение ПКМ. Действительно, если время экспозиции мало, то второе слагаемое показателя экспоненты по величине превышает первое, тогда $\sigma_t > \sigma_0$. К сожалению, параметры σ_i, M, ω_i на практике определять сложно и поэтому количественная оценка σ_t по формуле (12) затруднена. При коалесценции микровключений и формировании сплошных каналов формула (12) становится непригодной и деструкция ПКМ описывается выражением (6).

При получении зависимости (9) подразумевалось, что микровключения среды образуются исключительно в результате разрыва структурных связей ПКМ. В действительности из-за гибкости макромолекул полимерной матрицы многие связи лишь деформируются, не претерпевая распада. Кроме того, вследствие энергетической выгоды и стерических эффектов, микровключения чаще образуются в свободном межмолекулярном пространстве. Отсюда следует, что зависимость (12) лишь в грубом приближении характеризует реальный процесс упрочнения композитов в агрессивных средах.

Список литературы

1. Бобрышев А.Н., Жарин Д.Е., Кондратьева Е.В., Бобрышев А.А., Биктимиров Р.Л. // Эпоксидные и полиуретановые строительные композиты. - Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2005. - 159 с.
2. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. Пер. с англ. М.: Химия, 1968. - 472 с.
3. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. - М.: Химия, 1975. - 296 с.
4. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. - М.: Химия, 1975. - 816 с.

5. Регель В.Р., Слуцкий А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1974. - 560 с.

Бобрышев Анатолий Николаевич – д.т.н., профессор кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Туманова Наталья Николаевна – к.т.н, доцент кафедры математики Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Перцев Виктор Тихонович – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов и конструкций Воронежского ГАСУ. E-mail: peres_v@mail.ru; тел. (473) 2-43-00-88.

Зубарев Павел Александрович – аспирант кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. tect.beton@pguas.ru.

УДК 536.75

Б.Л. Павлов, В.Н. Белко

К ТЕОРИИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Получено основное уравнение термодинамики для открытых систем. Выведено уравнение состояния открытых систем (уравнение равновесного процесса). Введено понятие плотности теплоёмкости открытой системы и установлена связь её с равновесным давлением в системе. Рассмотрены некоторые открытые системы: вырожденный бозе-газ, равновесный фотонный газ, вырожденный фотонный газ, двухфазная равновесная система, равновесная поверхностная фаза.

Ключевые слова: равновесные объёмные и поверхностные открытые системы

Теоретическая часть.

1. Открытые и закрытые термодинамические системы. Согласно принятой терминологии [1] закрытой системой называется термодинамическая система, у которой отсутствует обмен веществом с другими системами. Число частиц в закрытой системе не меняется при переходе её из одного равновесного состояния в другое. По определению открытой термодинамической системой называется такая система, у которой имеет место обмен веществом с другими системами. При переходе её из одного равновесного состояния в другое число частиц в ней меняется. Изучение свойств открытых и закрытых систем проведено в работе [2]. В этой работе показано, что все изопроцессы, осуществляемые в закрытой системе, невозможно осуществить в открытой системе. Для каждой открытой системы существует особый, присущий только ей, единственный равновесный процесс, связанный с изменением в ней числа частиц при изменении её температуры. Если в закрытой системе [2] три параметра давление p , объём V и температура T связаны друг с другом уравнением состояния для этой термодинамической системы $p=p(V,T)$, то для открытых систем существуют только два параметра p и T (объём, как параметр отсутствует), связь между которыми одновременно представляет собой как уравнение состояния открытой системы, так и единственный равновесный процесс $p=p(T)$, который можно в ней осуществить. Как показано в [2], вместо таких термодинамических характеристик закрытой системы, как F – свободная энергия, U – внутренняя энергия, S – энтропия, которые являются функциями двух параметров, скажем p и T , необходимо ввести для открытой системы такие термодинамические характеристики, как $\epsilon = -$ – плотность свободной энергии, $\epsilon = -$ – плотность внутренней энергии, $\epsilon = -$ – плотность энтропии, $\epsilon = -$ – плотность числа частиц, которые являются функциями только одной температуры. В [2] также показано, что условием для того, чтобы термодинамическая система была открытой, является равенство нулю химического потенциала μ её частиц. В [2] введено основное уравнение термодинамики для открытых систем

$$\dots \quad (1)$$

Получено в неявной форме уравнение состояния любой открытой системы

$$\dots \quad (2)$$

Это же уравнение является уравнением единственного равновесного процесса, который

© Павлов Б.Л., 2012

можно осуществить в открытой системе. Интегрируя в (2), получим уравнение состояния в явной форме [9]

(3)

В работе [2] также показано, что для открытых систем не существуют понятия κ и κ_0 (соответственно теплоёмкостей при постоянном объёме и постоянном давлении). Вместо них необходимо ввести понятие плотности теплоёмкости при том единственном равновесном процессе, который можно осуществить в открытой системе:

$$\kappa = \frac{C_v}{V} \quad (4)$$

Показано, что для любой открытой

$$\kappa = \frac{C_v}{V} \quad (5)$$

где $p=p(T)$ – уравнение равновесного процесса в уравнении (3).

2. Вырожденный идеальный бозе-газ как открытая система

В работе [3] с помощью статистики Бозе-Эйнштейна находится температура вырождения T_0 идеального бозе-газа. При этом в формулах статистики Бозе-Эйнштейна необходимо положить $\mu=0$. При температуре $T < T_0$ мы имеем вырожденный идеальный бозе-газ, число частиц которого уменьшается при понижении температуры за счёт явления конденсации Бозе-Эйнштейна. Плотность числа частиц с изменением температуры в этом случае меняется по закону

$$n = A_1 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (6)$$

где A_1 – постоянная, которая дана в [4].

Следовательно, вырожденный идеальный бозе-газ представляет собой открытую систему (систему с переменным числом частиц). Поэтому температура вырождения идеального бозе-газа является в то же время и температурой перехода его из закрытой системы (невырожденный идеальный бозе-газ с постоянным числом частиц) в открытую [4]. Плотность теплоёмкости идеального бозе-газа

$$\kappa = A_2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (7)$$

где A_2 – постоянная, которая дана в [4].

Уравнение единственного равновесного процесса, который можно осуществить в вырожденном идеальном бозе-газе (процесс конденсации Бозе-Эйнштейна) имеет следующий вид

$$\kappa = A_3 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (8)$$

Постоянные A_1, A_2, A_3 определены в [4].

3. Равновесный фотонный газ как открытая система.

Тепловое равновесие в идеальном фотонном газе может установиться только в присутствии в нём вещества. Потребуем минимум свободной энергии [5] фотонного газа при заданных V и T

$$— \quad (9)$$

Таким образом, химический потенциал фотонов при любой температуре равен нулю. Это означает, что равновесный фотонный газ при любой температуре представляет собой открытую систему. При любой температуре при понижении температуры в равновесном фотонном газе часть фотонов поглощается веществом. Согласно [6] плотность числа фотонов с изменением температуры изменяется по закону

$$, \quad (10)$$

Плотность теплоёмкости равновесного фотонного газа [6]

$$, \quad (11)$$

Уравнение единственного равновесного процесса в равновесном фотонном газе

$$, \quad (12)$$

Постоянные B_1, B_2, B_3 даны в [6].

4. Вырожденный фононный газ как открытая система.

В работе [7] вводится понятие идеального фононного газа в твёрдых телах. Пологая в формулах статистики Бозе-Эйнштейна $\mu=0$, мы можем из них найти температуру вырождения T_0 идеального фононного газа. При температуре $T < T_0$ мы имеем вырожденный идеальный фононный газ, число частиц которого уменьшается при понижении температуры за счёт конденсации Бозе-Эйнштейна. Следовательно, вырожденный идеальный фононный газ представляет собой открытую систему, а температура вырождения фононного газа есть нечто иное как температура перехода его из закрытой системы (невырожденный идеальный фононный газ с постоянным числом частиц) в открытую. Плотность числа фононов изменяется с температурой по закону

$$, \quad (13)$$

Плотность теплоёмкости вырожденного идеального фононного газа, как показано в [7]

$$, \quad (14)$$

Единственный равновесный процесс, который можно осуществить в вырожденном фононном газе (процесс конденсации Бозе-Эйнштейна), описывается следующим уравнением

$$, \quad (15)$$

Постоянные C_1, C_2, C_3 определены в работе [7].

5. Двухфазная равновесная система как открытая система.

В работах [8], [9] показано, что двухфазная равновесная система является открытой системой, так как каждая из равновесных фаз ведёт себя, как открытая система. Уравнение (3) для двухфазной равновесной системы представляет собой не что иное, как кривую фазового равновесия (фазовое равновесие первого рода). Точка с координатами T_0, p_0 на этой кривой фазового равновесия представляет собой точку превращения однофазной системы в двухфазную. Для двухфазной равновесной системы нельзя ввести понятия C_p и C_v , так как изобарический и изохорический процессы в двухфазной системе осуществить без нарушения фазового равновесия нельзя. Для двухфазной равновесной системы имеет смысл говорить только о плотности теплоемкости этой системы как таковой при единственном равновесном процессе в (3), который представляет собой кривую фазового равновесия, полученную экспериментальным путём.

6. Поверхностная фаза как открытая система.

В работе [9] показано, что поверхностная фаза всегда является открытой системой. В этой же работе выведено основное уравнение термодинамики для поверхностной фазы

$$, \quad (16)$$

где s, e – соответственно поверхностные плотности энтропии и внутренней энергии, а Σ – площадь поверхностной фазы. Получено также уравнение состояния поверхностной фазы в неявном виде

$$- , \quad (17)$$

где γ – коэффициент межфазного (поверхностного) натяжения.

Интегрируя (17), получим уравнение состояния поверхностной фазы в явной форме

$$. \quad (18)$$

Уравнение (18) является также уравнением единственного равновесного процесса, который можно осуществить в поверхностной фазе. Для поверхностной фазы можно также ввести понятие поверхностной плотности теплоёмкости

$$- \quad \text{---} \quad \text{---}. \quad (19)$$

Список литературы

1. Термодинамика. Терминология. - М.: Наука, 1973. - Вып. 85. - С. 7.
2. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Уравнение состояния открытых систем. - Воронеж. инж.-строит. ин-т. - Воронеж. - 1993. - Деп. В ВИНТИ 29.06.93, № 1792- В 93.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. - Т. V. - Ч.1. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - С. 191.
4. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Переход закрытой термодинамической системы идеальный бозе-газ в открытую. - Воронеж. госуд. архит.-строит. академия. - Воронеж. - 1995. – Деп. в ВИНТИ 09.11.95, №2956 - В 95.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. - Т. V. - Ч. 1. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - С. 217.

6. Павлов Б.Л., Белко В. Н. Термодинамические характеристики идеального фотонного газа как открытой системы. - Воронеж. госуд. архит.- строит. ун-т. - Воронеж. - 2009. - Деп. в ВИНТИ 14.07.09, № 477 - В 2009.

7. Павлов Б.Л., Белко В.Н. Фононная теория твёрдых тел в гармоническом приближении. - Воронеж. госуд. архит. - строит. ун-т. - Воронеж. - 2010. - Деп. в ВИНТИ 1.06.2010, № 411 - В 2010.

8. Павлов Б. Л., Белко В. Н. Уравнение равновесного процесса в двухфазной системе. - Воронеж. госуд. архит. - строит. ун-т. - Воронеж. - 2008. - Деп. в ВИНТИ 28.03.08, № 264 - В 2008.

9. Павлов Б. Л., Белко В. Н. Уравнение состояния поверхностной фазы. - Воронеж. госуд. архит.- строит. университет. - Воронеж. - 2010. - Деп. в ВИНТИ 26.01.10, № 42 - В 2010.

Павлов Борис Леонидович – аспирант кафедры физики Воронежского государственного университета инженерных технологий. Тел. (473) 2538054.

Белко Владимир Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.(473)2715004.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ПРОВОДИМОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР (100)Si-LiNbO₃.

Исследованы субструктура и электрофизические свойства пленок толщиной до 2,0 мкм, полученных на Si, Si-SiO₂ методами высокочастотного магнетронного и ионно-лучевого распыления мишени LiNbO₃. Установлено, что в исследуемых структурах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. В процессе отжига происходит уменьшение концентрации центров локализации заряда в пленке LiNbO₃ от $N_i=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ до $N_i=3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Ключевые слова: тонкие пленки, электрические свойства, сегнетоэлектрики

Введение. Актуальность исследований закономерностей синтеза пленок LiNbO₃, их структуры и свойств сохраняется в связи с относительно широким спектром возможного практического применения: гетероструктуры запоминающих устройств, пьезоэлектрические преобразователи акустооптических устройств, оптические и акустические волноводы и т.д.

Цель данной работы – выяснение характера влияния термического отжига на электрические свойства гетероструктур (100)Si-LiNbO₃ и установление механизма такого влияния.

Пленки получали в процессе высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) и ионно-лучевого распыления (ИЛР) монокристаллической мишени LiNbO₃ в виде пластин диаметром 65 мм в среде Ar ($1 \cdot 10^{-1}$ Па). Распыление производили при мощности магнетрона 100 Вт, источника 2кВт. В качестве подложек использовали пластины кремния Si(100) и Si(111) n-типа проводимости ($\rho=4,5$ Ом·см) и гетероструктуры Si-SiO₂. Импульсную фотонную обработку (ИФО) гетероструктур проводили излучением ксеноновых ламп. Исследование субструктуры, фазового состава, морфологии поверхности пленок проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100БР), электронографии (ЭГ-100М), рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA Thermo Techno), сканирующей зондовой микроскопии (Solver P47). Электрические свойства гетероструктур исследовали методиками, основанными на получении вольт-амперных характеристик (ВАХ) и частотных зависимостей проводимости (Solartron 1260).

Результаты и обсуждение. На неподогреваемых подложках (001), (111) Si и гетероструктуре Si-SiO₂ в процессе ВЧМР и ИЛР формируются аморфные пленки. На нагретых (550 °С) подложках в процессе ВЧМР в условиях ионного ассистирования формируются однофазные пленки LiNbO₃ с преимущественной одноосной текстурой по оси <0001> (рис. 1 а, б); в процессе ИЛР и в процессе ВЧМР при отсутствии ионного ассистирования – однофазные наноструктурированные пленки LiNbO₃ с произвольной ориентацией зерен. Фазовый состав и ориентация зерен с увеличением толщины пленок сохраняются. Средний размер кристаллитов пленок переменной толщины (t) увеличивается с ростом толщины от 5 нм при $t \sim 20$ нм до 35 нм при $t \sim 100$ нм. ИФО на воздухе (удельная энергия поступающего на образец излучения $160 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) гетероструктур Si-SiO₂-аморфная пленка приводит к кристаллизации с образованием однофазной нанокристаллической структуры LiNbO₃. ИФО ($160 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) исходных нанокристаллических пленок LiNbO₃ приводит к рекристаллизации с образованием равновесной структуры, преимущественная одноосная текстура по оси <0001> сохраняется. В результате ТО на воздухе (700 °С, 60 мин.)

исходных аморфных пленок происходит кристаллизация с образованием однофазного нанокристаллического LiNbO_3 ; исходных нанокристаллических – рекристаллизация с формированием блочной кристаллической структуры (размер блоков до 200 нм), состоящей из субзерен LiNbO_3 (со средним размером 80 нм) (рис. 1 с, d).

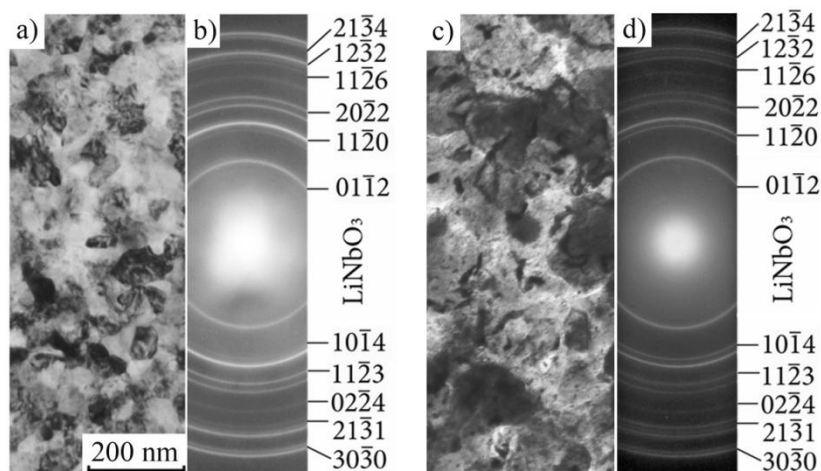


Рис. 1. ПЭМ изображения и электронограммы пленок толщиной около 0,1 мкм, полученных на подогреваемой (550°C) подложке (001)Si методом ВЧМР. (a-b) as-grown, (c-d) - после ТО (700 °С, 60 мин.)

Как следует из дифрактограмм (рис. 2) в результате ТО нанокристаллической пленки толщиной 1,0 мкм, полученной методом ИЛР, средний размер зерен увеличивается в 2 раза (с 50 нм до 95 нм по расчетам методом Дебая-Шерера), фазовый состав пленок не изменяется, произвольная ориентация зерен сохраняется.

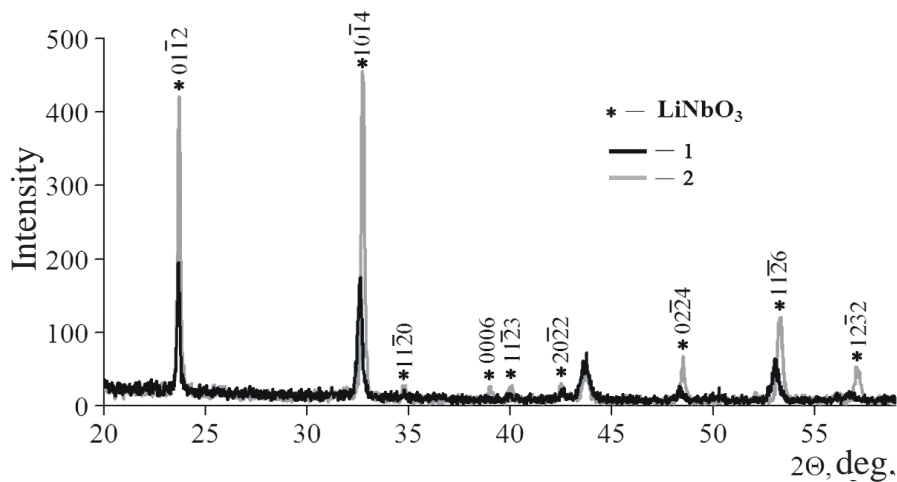


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры (001)Si - пленка LiNbO_3 толщиной 1,0 мкм, полученная методом ИЛР: 1 – исходная гетероструктура, 2 – после ТО (700 °С, 60 мин.)

Средняя шероховатость поверхности пленок в результате ТО значительно увеличивается: в пределах сканируемого участка $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}^2$ с 45 до 105 нм для исходных нанокристаллических и с 3 до 26 нм для исходных аморфных пленок толщиной 1,0 мкм.

ВАХ структур (001)Si- LiNbO_3 -Al снимались в интервале температур $T=20-120 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ показал, что в исследуемых структурах (100)Si- LiNbO_3 -Al по-видимому реализуется

механизм прыжковой проводимости по центрам локализации заряда (ЦЛЗ) в слое LiNbO₃ с переменной длиной прыжка [3].

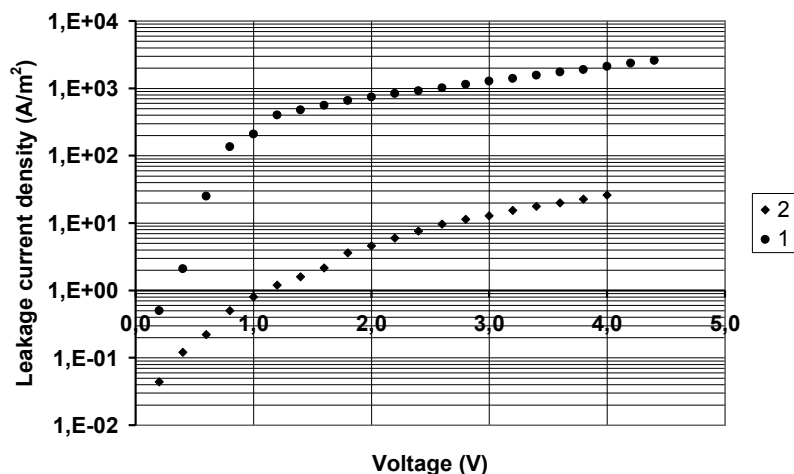


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ исследуемых структур (100)Si-LiNbO₃ при температуре T=20 °С (1 – исходные структуры, 2 – структуры после отжига)

В исходных структурах прыжковая проводимость носит безактивационный характер и может быть описана выражением вида:

$$J = J_0 \exp\left(-\left(\frac{E_0}{E}\right)^{\frac{1}{4}}\right), \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля J_0 – константа, не зависящая от напряженности поля, E_0 – характерная напряженность поля.

В структурах после отжига реализовывались два механизма прыжковой проводимости: безактивационный (в интервале температур T=60-120 °С) и термически активируемый (в интервале температур T=20-60 °С) (рис. 4), который описывается выражением:

$$J T = \frac{J_0}{T^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right). \quad (2)$$

Здесь параметр T_0 – характерная температура.

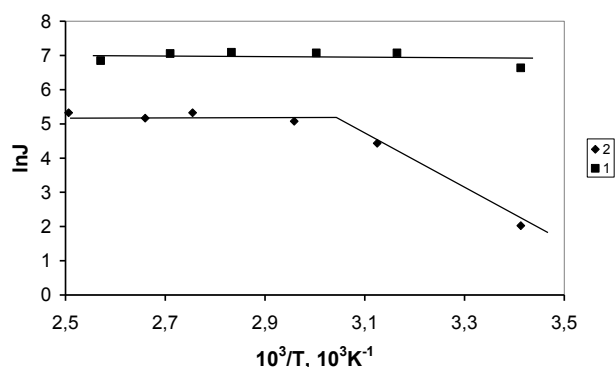


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости гетероструктур (1- as-grown, 2 – после ТО)

Характерным свойством прыжковой проводимости является и зависимость электропроводности от частоты электрического поля: $\sigma \propto \omega^\alpha$ где показатель степени меняется в интервале $\alpha=0,4-0,8$ [3]. В нашем случае величина α составила $\alpha=0,7-0,9$ для исходных структур и $\alpha=0,87$ для структур после отжига.

Результаты анализа ВАХ и частотных зависимостей проводимости приведены в таблице.

Таблица

Параметры прыжковой проводимости пленок $LiNbO_3$

Тип структуры	Удельное сопротивление ρ , Ом·см	Средняя длина прыжка R , Å	Плотность локализованных состояний, $D(E)$ $эВ^{-1} \cdot см^{-3}$	Концентрация ЦЛЗ, N_t , $см^{-3}$
Исходная	$3 \cdot 10^9$	55	$1,2 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{18}$
После отжига	$8 \cdot 10^{10}$	250	$2,1 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{16}$

Заключение.

1. Термическая и импульсная фотонная обработка нанокристаллических пленок $LiNbO_3$ приводят к формированию равновесной зеренной структуры с сохранением исходного фазового состава.
2. Термический отжиг пленок $LiNbO_3$ приводит к изменению механизма прыжковой проводимости с безактивационного на активируемый с переменной длиной прыжка. В процессе отжига происходит уменьшение концентрации центров локализации заряда в пленке $LiNbO_3$, обуславливающих механизм прыжковой проводимости.

Список литературы

1. Choi S.-W., Choi Y.-S., Lim D.-G., Moon S.-I., Kim S.-H., Jang B.-S., Junsin Y. // The Korean Journal of Ceramics. - 2000. - № 6. - P. 138.
2. Lee T.-H., Hwang F.-T., Lee C.-T., Lee H.-Y. // Materials science & engineering. - 2007. - №136. - P. 92.
3. N.F. MOTT, E. A. DAVIS. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials Clarendon-Press, Oxford. - 1971. – P. 437.

Сумец Максим Петрович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.(473)2715004.

И.С. Суровцев, Т.Д. Никулина, В.А. Поляков, О.Б. Рудаков

К ВОПРОСУ ВЫБОРА СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМООГНЕСТОЙКИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Представлены основные количественные и качественные характеристики полимерных связующих по отношению к тепловому и огневому воздействию. Показаны преимущества связующего на основе силиката натрия по сравнению с полимерными и поликонденсационными связующими.

Ключевые слова: полимерные связующие, силикат натрия, тепловое и огневое воздействие, кислородный индекс, коэффициент вспучивания, коксовый остаток.

Создание широкой номенклатуры эффективных термоогнестойких композитов на основе полимерных и неорганических связующих для защиты различного вида конструкционных материалов от огневого и теплового воздействия является актуальной проблемой материаловедения. Особое место среди них занимают термоогнестойкие вспучивающиеся композиции (ТВК). При воздействии высоких температур (огня) ТВК вспучиваются, значительно увеличиваясь в объеме, с образованием ячеистой структуры. ТВК являются, как правило, сложными, многокомпонентными системами, термоогнезащитная и экологическая эффективность которых зависит от вида и свойств исходных компонентов и, прежде всего, от вида и свойств исходного связующего и пленкообразующего вещества. Научно-практическая задача данной проблемы заключается в том, чтобы найти и использовать для создания ТВК наиболее эффективные, экологически безопасные связующие и пленкообразующие вещества.

Проблема создания и использования термоогнезащитных композиций своими корнями уходит в эпоху Римской империи, когда материалы театрального реквизита для повышения термоогнестойкости пропитывали раствором уксусно-глинистой суспензии (т.е. водным раствором органического и неорганического связующего) с таким расчётом, чтобы при тепловом (огневом) воздействии они разлагались с выделением негорючих газов и препятствовали поступлению кислорода в высокотемпературную зону [1].

Первым патентом на получение ТВК считается патент Х. Грамма 1938 г. [2], в котором предлагался состав на основе формальдегида, диаммонийгидрофосфата и дициандиамида, обеспечивающий при тепловом воздействии «слой набухшего углерода». Термин «интумесценция» (разбухание) ввели в 1948 г. Дж. Ольсен и С. Бехле [3] при описании предлагаемого ими состава на основе органического вяжущего (битума) и фосфорной кислоты. В 50-е годы Дж. Джонс [4] предложил «систему из смол и других веществ, которая вспенивалась и карбонизовалась». Наиболее полный обзор работ опубликовал Х.Л. Вандерсалл [5, 6]. В 1973 г. в США Х.Л. Вандерсаллом и П.Г. Сearсом была разработана рецептура термоогнестойких вспучивающихся покрытий по дереву и металлу на полимерных связующих в органических растворителях, которым пользуются и в настоящее время.

Проблемам разработки ТВК, систематизации исследований и пропаганде их использования для защиты строительных материалов и конструкций на их основе от теплового и огневого воздействия посвящены работы И.Г. Романенкова [7], Ф.А. Левитес [7, 8], С.И. Таубкина [8, 9]. В работе [10] опубликованы результаты исследования различных полимерных и неорганических связующих в сочетании с единым видом антипирена и порообразователя, авторы которой пришли к выводу, что связующие и пленкообразующие вещества являются одними из основных компонентов процессов вспенивания и

структурообразования ТВК в широком диапазоне температур и внешних воздействий. Анализ научно-технической литературы [1-10] показал, что большинство полимерных, органических связующих и пленкообразующих веществ являются горючими веществами, которые при тепловом, огневом воздействии не только горят, но и выделяют горючие токсичные вещества.

Целью данной работы явилось исследование свойств, определение качественных и количественных характеристик ряда полимерных и неорганического связующего на основе силиката натрия к тепловому и огневому воздействию для выбора оптимального вида связующего для эффективных термоогнестойких вспучивающихся композиций.

Количественными характеристиками теплоогнестойких связующих и пленкообразующих веществ были выбраны кислородный индекс, величина коксового остатка и коэффициент вспучивания.

1. Кислородный индекс (КИ) - минимальная концентрация кислорода в ламинарной азот-кислородной смеси, при которой наблюдается устойчивое, пламенное горение образца вещества. КИ вычисляется по формуле Финимора-Мартина (1), либо по формуле Ван Кревелена [9], устанавливающей зависимость между кислородным индексом и коксовым остатком – формула (2):

$$\text{КИ} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2]}, \quad (1)$$

где КИ - кислородный индекс, %; $[\text{O}_2]$ - объемная доля кислорода в ламинарной азот-кислородной смеси; $[\text{N}_2]$ - объемная доля азота в ламинарной азот-кислородной смеси.

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4 \text{ КО}, \quad (2)$$

где КИ - кислородный индекс, %; КО - величина коксового остатка в %.

2. Коксовый остаток (КО) - величина остатка кокса, образующегося при температурном воздействии на материал. КО вычисляют в процентах по формуле:

$$\text{КО} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где КО - величина коксового остатка в %; m_1 - масса коксового остатка, г; m - начальная масса композиции, г.

3. Коэффициент вспучивания - отношение максимального объема композиции к начальному объему композиции, вычисляют по формуле:

$$K_{\text{всп}} = \frac{V_{\text{кон}}}{V_{\text{нач}}}, \quad (4)$$

где $K_{\text{всп}}$ - коэффициент вспучивания; $V_{\text{нач}}$ - максимальный объем, см^3 ; $V_{\text{кон}}$ - конечный объем, см^3 .

По отношению к тепловому и огневому воздействию исследовали мочевиноформальдегид, фенолформальдегид, поливинилиденхлорид, поливинилхлорид пластифицированный и хлорированный, полиуретан, алкидные полиолигомеры, полиэпоксид, силикат натрия, поливиниловый спирт. Качественное описание поведения

связующих и пленкообразующих веществ при воздействии на них открытого пламени и количественные результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Образцы полиуретанов и алкидных полиолигомеров при огневом воздействии воспламенялись и горели после удаления огня. Величина коксового остатка указанных полимерных связующих менее 1 % и составила 0,5-0,8 %, а кислородный индекс 17,0-17,2 %.

Таблица
Качественные и количественные характеристики связующих и пленкообразующих веществ при огневом и тепловом воздействии

Наименование связующих и пленкообразующих веществ	Поведение в пламени (горючесть, запах)	Коксовый остаток; % при t=350 °С	Кислородный индекс, % по Финимору-Мартину
Полиуретан	Горит хорошо синевато-желтым пламенем с острым запахом	0,8	17,0
Алкидные полиолигомеры	Горят хорошо синевато-желтым пламенем с острым запахом	0,5	17,2
Полиэпоксиды	Горят светящимся пламенем с острым запахом, но после удаления пламени гаснут	14,0	22,3
Поливинилхлорид (ПВХ) пластифицированный; ПВ хлорированный	Горит ярко зеленым пламенем с запахом хлора, но после удаления пламени гаснет	15,0 46,0	23,0 60,0
Поливинилиденхлорид	Горит ярко зеленым пламенем с запахом хлора, но после удаления пламени гаснет	40,0	60,0
Фенолформальдегидная смола (резол)	Загорается с трудом, запах фенола и формальдегида	20,0	35,0
Мочевиноформальдегидная смола	Загорается с трудом белым пламенем с острым запахом аммиака и формальдегида, обугливается	16,0	23,8
Поливиниловый спирт	Горит синеватым светящимся пламенем очень хорошо, горит и после удаления из пламени	–	22,5
Силикат натрия	Не горит, самовспучивается, без запаха	21,0 (разб.)- 49,0 (конц.)	–

Поливинилхлорид пластифицированный горит светящимся пламенем с острым запахом хлора, но после удаления пламени гаснет. Установлено, что величина коксового остатка поливинилхлорида зависит от количества хлора в веществе: у пластифицированного поливинилхлорида коксовый остаток 14,7 % при кислородном индексе 23 %, а у

хлорированного – коксовый остаток 45,5 % при кислородном индексе 60 %. Поливинилиденхлорид горит с сильным запахом хлора, но после удаления пламени гаснет, КО = 40 % при КИ = 60 %. Эпоксидные связующие горят с острым запахом, но после удаления пламени гаснут, коксовый остаток 14,2 % при кислородном индексе 22,3 %. Мочевинформальдегид загорается с трудом с острым запахом аммиака и формальдегида, обугливается, величина коксового остатка 15,7 % при кислородном индексе 23,8 %. Фенолформальдегидные связующие загораются с трудом с острым запахом фенола и формальдегида, обугливаются, коксовый остаток 19,8 % при кислородном индексе 35 %.

Концентрированные и разбавленные водные растворы силиката натрия не горят, а самовспучиваются без запаха. Коксовый остаток у концентрированных растворов силиката натрия при температуре 350 °С самый высокий среди всех исследованных связующих и пленкообразующих и составляет 48,5 %, а у разбавленных – 21,5 %.

В связи с тем, что из рассмотренных связующих только водные растворы силиката натрия самовспучиваются при тепловом (огневом) воздействии, исследовали кинетику изменения коэффициента вспучивания водных растворов силиката натрия разных концентраций.

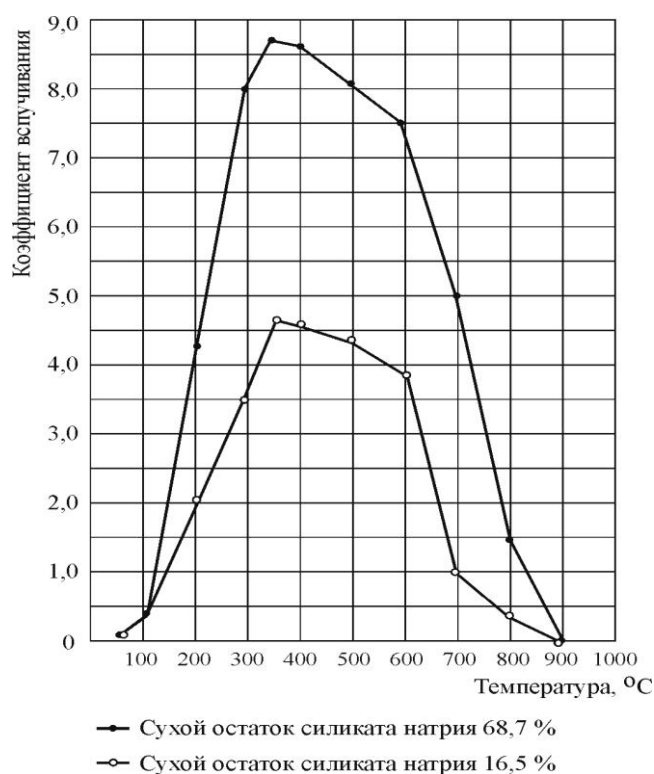


Рисунок. Изменение коэффициента вспучивания разбавленного и концентрированного водного раствора силиката натрия в зависимости от температуры

На рисунке представлен график изменения коэффициента вспучивания водных растворов силиката натрия в зависимости от температуры. Установлено, что температура вспучивания силиката натрия составляет 350 °С, при повышении температуры до 500 °С коэффициент вспучивания уменьшается. Концентрированные растворы силиката натрия более интенсивно вспучиваются при нагревании, чем разбавленные растворы. Наиболее высокий коэффициент вспучивания, равный 8,7, получен нами для концентрированного раствора силиката натрия, обладающего сухим остатком 68,7 %. Коэффициент вспучивания разбавленных растворов силиката натрия (сухой остаток 16,5 %) составляет 4,7. При

повышении температуры до 500 °С и более коэффициент вспучивания уменьшается и наблюдается процесс разрушения вспененной ячеистой структуры пенококса.

Полученные экспериментальные данные показывают, что алкидные полиолигомеры, полиуретановые, полиэпоксиды, поливинилхлорид пластифицированный имеют КИ ≤ 27 % и являются горючими, токсичными связующими. Мочевиноформальдегиды с КИ = 23,8 % загораются с трудом, обугливаются. Фенолформальдегиды, поливинилиденхлориды, поливинилхлориды хлорированные являются трудногорючими, токсичными веществами с КИ > 27. Водные растворы силиката натрия, как концентрированные, так и разбавленные, являются негорючими, самовспучивающимися веществами.

Полученные количественные и качественные характеристики исследованных связующих и пленкообразующих веществ показали, что водные растворы силиката натрия обладают преимуществом по экологической безопасности, по способности вспучиваться при тепловом и огневом воздействии и перспективны в качестве компонентов ТВК. Они были успешно испытаны как связующие в ряде составов ТВК [11-12].

Список литературы

1. Mac Intyre Craig R. History of Fire Retardant Wood // ASTM Standardization, June. - 2003.
2. Tramm H., Clar C., Kuhnel P., Schuff W., US. Pat. 2, 106, 938 assigned to Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Feb. - 1938.
3. Olsen J.W., Bechle C.W. US. - Pat. 2, 442, 706 assigned to Anaconda Wire and Cable, June 1948.
4. Jones G. et al. US. Pat. 2, 523, 626 assigned to Albi Manufacturing Company, September 1950.
5. Pat. 3.733.289 USA, NKI 260-28,5. Fire retardant coating compositions // A.J. Burns, G.F. Snow, H.L. Vandersal - 24.08.1971 – 15.05.1973.
6. Pat. 1794343. BRD, МПК 09D 5/18. Feuerhemmendes Anstrichmittel / P.G. Sears, H.L. Vandersall. - 13.08.1964 - 02.09.1976.
7. Романенков И.Г. Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. - М.: Стройиздат, 1991. - 350 с.
8. Таубкин С.И., Колганова М.Н., Левитес Ф.А. Огнезащитные вспучивающиеся краски // «Пожарная профилактика», вып. 10. – М.: Стройиздат, 1976. - С.3 8-44.
9. Применение вспучивающихся покрытий для защиты деревянных и металлических конструкций // Отчетная справка / Руководитель работы СИ. Таубкин. - Инв. №1842. - 1971. - М.: ВНИИПО, 1971. - С. 79.
10. Mac Nair R.N., Stepler J.T. // American Dyestuff Rep., March 1970. - P. 27-36.
11. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Рудаков О.Б. Оптимизация составов силикатной карбонатно-трепельной структуры при формировании термоогнестойких вспучивающихся покрытий строительных конструкций // Транспортное строительство. - 2008, №2. - С.14-16.
12. Суровцев И.С., Никулина Т.Д. Огнезащитный вспучивающий состав. Патент РФ №2317274 от 20.02.2008.

Суровцев Игорь Степанович – д.т. н., профессор, ректор Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vestnik_vgasu@mail.ru. Тел.: (473) 2715268.

Никулина Татьяна Дмитриевна – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Поляков Владимир Анатольевич – аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 2711617.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., заведующий кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 2711617.

И.С. Суровцев, Т.Д. Никулина, В.А. Поляков, О.Б. Рудаков.

РАСТВОРЫ СИЛИКАТА НАТРИЯ КАК СВЯЗУЮЩЕЕ В ТЕРМООГНЕСТОЙКИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Изучена возможность использования растворов силиката натрия разной концентрации в качестве связующего в термоогнестойких вспучивающихся композициях. Показано, что величина сухого остатка является одной из основных регулируемых характеристик водных растворов силиката натрия. Обсуждены зависимости изменения вязкости растворов, коэффициентов вспучивания, величины коксового остатка водных растворов силиката натрия разных концентраций от величины температурного воздействия.

Ключевые слова: *растворы силиката натрия, коагуляция, сухой остаток, коэффициент вспучивания, коксовый остаток, вязкость.*

Введение. Способность силиката натрия к вспучиванию при нагревании предопределяет выбор его как потенциально эффективного пленко - и каркасообразующего компонента термостойких вспучивающихся композиций (ТВК). Изучению этой важной научно-прикладной проблемы создания ТВК посвящены научные изыскания Никулиной Т.Д. [1, 5-7]. Основными требованиями, предъявляемыми к пленкообразующим ТВК являются: вязкость, позволяющая получать качественные покрытия малярной консистенции; коэффициент вспучивания, термостойкость и величина коксового остатка.

Особенность поведения силиката натрия в широком интервале температур обусловлена сложностью его состава: одновременным присутствием в жидкой фазе компонентов кристаллической и коллоидной природы [1-4]. Истинная плотность растворов силиката натрия одного и того же химического состава при повышении температуры уменьшается вследствие происходящего расширения объема жидкости, а основные оксиды натрия повышают истинную плотность больше, чем кремнезем. Растворы жидкого стекла выпариванием можно концентрировать, а смешиванием с водой – разбавлять. Поэтому масса сухого остатка (массовая концентрация) является основной регулируемой характеристикой водных растворов силиката натрия, а величина коксового остатка – одной из основных характеристик силиката натрия при высокотемпературном воздействии.

Экспериментальная часть. Проведенные исследования влияния теплового воздействия на растворы силиката натрия показывают, что при кипении силикат натрия коагулирует: выпадает хлопьевидный осадок аморфного кремнезема, а на поверхности кипящего раствора образуется плотная пленка, препятствующая выделению водяных паров. Таким образом, при работе с растворами силиката натрия в широком диапазоне температур наблюдаются процессы гидролиза, дегидратации и коагуляции.

Исследования свойств силиката натрия как силикатного пленко - и каркасообразующего компонента в ТВК показали закономерность изменения его свойств при высокотемпературном воздействии. В таблице представлены изменения вязкости, коэффициента вспучивания, масса коксового остатка в зависимости от интенсивности теплового воздействия. Анализ полученных результатов показывает, что истинная плотность, масса сухого остатка водных растворов силиката натрия влияют на вязкость раствора. Повышение температуры раствора силиката натрия с 15 до 30 °С приводит к снижению вязкости концентрированных растворов на 48,0 %; разбавленных растворов

силиката натрия приводит к снижению вязкости на 38,5 %. При повышении температуры водных растворов силиката натрия с 30 до 60 °С вязкость снижается: концентрированных растворов – на 44,1 %, а разбавленных – на 15,0 %.

Концентрированные растворы силиката натрия при тепловом воздействии более значительно изменяют вязкость по сравнению с разбавленными.

При увеличении температуры раствора силиката натрия до 70 °С изменение вязкости концентрированных и разбавленных растворов силиката натрия находится в пределах 3 – 7 %. При температуре 75 °С наблюдается коагуляция водных растворов силикатов натрия как концентрированных, так и разбавленных. Чем выше истинная плотность и количество сухого остатка растворов силиката натрия, тем выше коэффициент вспучивания и величина коксового остатка.

Концентрированные растворы силиката натрия обладают высокой вязкостью. Они могут использоваться как связующие в ТВК (шпаклевки, мастики и т.д.), но не могут использоваться как связующие пленкообразующее вещество: они не обладают малярной консистенцией, их невозможно наносить на горизонтальные, вертикальные и наклонные поверхности. Исследования показывают, что для получения пленкообразующих малярной консистенции раствор силиката натрия необходимо разводить до концентрации 30 – 35 %, обеспечивающей получение композиции ТВК малярной консистенции. Однако разбавление растворов силиката натрия до заданной величины сухого остатка приводит к значительному уменьшению коксового остатка и снижению коэффициента вспучивания.

В работах [1-6] показано, что концентрированные растворы силиката натрия более интенсивно вспучиваются при нагревании, чем разбавленные растворы силиката натрия. Наиболее высокий коэффициент вспучивания 8,7 получен для раствора силиката натрия с концентрацией 68,7 % масс. Коэффициент вспучивания силиката натрия малярной консистенции (концентрация 35,1 % масс.) составляет 5,9. Проведенные исследования показывают, что вспучивание и образование пенококса растворов силиката натрия при тепловом воздействии обусловлено одновременным протеканием двух процессов: коагуляции и дегидратации.

Таблица

Изменение свойств растворов силиката натрия при тепловом воздействии

Истинная плотность, $\frac{г}{см^3}$, $t = 20\text{ }^{\circ}C$	Сухой остаток, %, $t=100\text{ }^{\circ}C$	Вязкость, сп при температуре, °С							Коэффициент вспучивания при $t = 350\text{ }^{\circ}C$	Коксовый остаток, %, при $t = 900\text{ }^{\circ}C$
		15	20	30	40	50	60	70		
1,66	68,7	91,5	70,5	47,6	38,1	31,4	26,6	24,70	8,7	8,1
1,56	62,5	48,0	37,0	25,0	20,0	16,5	14,0	13,0	7,6	7,4
1,35	35,1	18,5	12,0	10,8	9,4	8,9	8,5	8,2	5,9	4,2
1,21	29,0	15,1	11,0	9,5	8,8	8,4	8,2	8,0	5,4	3,4
1,07	16,5	13,7	10,0	9,0	8,5	8,3	8,1	8,0	4,6	1,9

Установлено, что силикат натрия как пленко- и каркасообразующий компонент в ТВК при нагревании коагулирует, выпадает хлопьевидный осадок аморфного кремнезёма; истинная плотность водных растворов силиката натрия одного и того же химического состава уменьшается вследствие происходящего расширения объёма жидкости. Величина сухого остатка является основной регулируемой характеристикой водных растворов силиката натрия. Вспучивание и образование пенококса растворов силиката натрия при

тепловом воздействии может быть обусловлено одновременным протеканием процессов коагуляции и дегидратации водного раствора силиката натрия.

Выявлены следующие закономерности изменения вязкости, коэффициента вспучивания и величины коксового остатка концентрированных и разбавленных растворов силиката натрия в зависимости от температуры:

— повышение температуры с 15 до 30 °С приводит к снижению вязкости концентрированных растворов силиката натрия (68,7 % масс.) на 46 %, а разбавленных растворов силиката натрия (35,1 % масс.) на 16,5 %;

— концентрированные растворы силиката натрия (68,7 % масс.) интенсивно вспучиваются при нагревании, коэффициент вспучивания концентрированных растворов силиката натрия при температуре 350 °С составляет 8,7, а коэффициент вспучивания разбавленных растворов силиката натрия (16,5 % масс.) при температуре 350 °С – 4,6;

— коксовый остаток концентрированных растворов силиката натрия (68,7 % масс.) при температуре 850-900 °С составляет более 8 %, а коксовый остаток разбавленных растворов силиката натрия (16,5 % масс.) при температуре 900 °С составляет около 2 %.

Научная новизна и практическая значимость выполненных исследований подтверждена патентом Российской Федерации [7].

Таким образом, показана эффективность использования силиката натрия как плёно- и каркасообразующего компонента до температуры 400 °С, при температуре 600 °С начинается его кристаллизация, а при температуре 900 °С происходит раскристаллизация силиката натрия и защитный слой пенококса разрушается.

Список литературы

1. Никулина Т.Д. Термозащитные вспучивающиеся композиции строительного назначения на основе силикатного связующего. Автореф. ... дисс. канд. техн. наук. - М., 2008. - 22 с.
2. Жилин А.И. Растворимое стекло, его свойства получения и применения. - М.: ГОНТИ, 1936. - С. 177.
3. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. - М.: Промстройиздат, 1956. - С. 127.
4. Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве. - Кишинёв: Картя Молдавенияскэ, 1971. - С. 222.
5. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Рудаков О.Б. Оптимизация составов силикатной карбонатно-трепельной структуры при формировании термоогнестойких вспучивающихся покрытий строительных конструкций // Транспортное строительство. - 2008, №2. - С. 14-16.
6. Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Поляков В.А., Рудаков О.Б. Влияние термического воздействия на свойства водного раствора силиката натрия//Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - 2012, №5. – С. 5.
7. Суровцев И.С., Никулина Т.Д. Огнезащитный вспучивающий состав. - Патент РФ №2317274 от 20.02.2008.

Суровцев Игорь Степанович – д.т.н., профессор, ректор Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vestnik_vgasu@mail.ru; тел.: (473) 2715268.

Никулина Татьяна Дмитриевна – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Поляков Владимир Анатольевич – аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru; тел.: (473) 2711617.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru; тел.: (473) 2711617.

Т. И. Шелковникова, Е. В. Баранов, Н. С. Петухова, И. В. Тищенко

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ СТЕКОЛ, ОБВОДНЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Представлены физико-химические закономерности поведения щелочных силикатных стекол при взаимодействии с водой. Установлены формы связи воды со стеклом и дана их количественная оценка в виде степени обводнения. Установлены коэффициенты вспучивания для стекол, обводненных в пропарочной камере и автоклаве. Показаны свойства особолегких заполнителей на основе обводненного стекла соответствующие лучшим мировым аналогам.

Ключевые слова: *стекло, обводненное стекло, силанольная вода, гидrolитическая деструкция, гидротермальная обработка степень обводнения, коэффициент вспучивания, средняя плотность гранул.*

Введение. Функциональные материалы в современном строительстве играют очень важную роль, обеспечивая ряд существенных преимуществ зданиям, возведенным по новым технологиям. Разработка бетонов нового поколения (НРС), обладающих высокой прочностью, низкой проницаемостью, повышенной морозостойкостью позволила значительно увеличить высоту зданий, решить вопросы с уплотнением застройки городов, увеличить количество сдаваемых площадей и снизить дефицит жилой площади в ряде регионов. Изменение конструктивных схем зданий повлекло за собой необходимость разработки новых и совершенствование технологий существующих теплоизоляционных материалов. Согласно Указу президента «О некоторых мерах по повышению энергетической и экологической эффективности экономики России» поставлена задача снижения энергозатрат на ВВП к 2020 году на 40 %. На сегодняшний день энергозатраты на производство ВВП в России в 3-4 раза больше, чем в странах Европы. Анализ структуры энергозатрат позволил выявить следующие «слабые места»: на первом месте (20 %) находятся устаревшие технологии и оборудование, энергопотери (18 %), в том числе по причине использования неэффективных теплоизоляционных материалов при тепловой защите ограждающих конструкций зданий и сооружений. Затраты на отопление единицы жилой площади в России в 2-3 раза больше, чем в развитых странах Европы. На отопление индивидуальных домов в России расходуется от 600 до 800 кВт/(м²*год), а в Германии около 250 кВт/(м²*год), в Швеции - 140 кВт/(м²*год) [1]. Устройство ограждающих конструкций стало практически невозможным без использования эффективных и безопасных теплоизоляционных материалов.

В связи с постоянным повышением стоимости энергоресурсов решение вопросов повышения эффективности производства теплоизоляционных материалов, повышение энергоэффективности зданий является актуальной задачей материаловедов.

Массовое производство волокнистых теплоизоляционных материалов и на основе вспененного полистирола насытило рынок. Только в первом квартале 2011 года общий объем рынка строительных теплоизоляционных материалов составил 1246,8 тыс. м³, что на 66 % больше чем в январе-марте 2010 года. В первом квартале 2011 года доля каменной ваты в общей структуре рынка увеличилась до 33 % (+7 % по сравнению с I-м кварталом 2010 г.), 5 % по сравнению с прошлым годом, в структуре рынка потеряли утеплители на основе вспененного пенополистирола EPS, доля которых составила 24 %, доля экструдированного

пенополистирола XPS 4 % [2]. Доля прочих видов материалов из-за их незначительности даже не оценивалась. Однако, как это отмечалось в ряде работ [3, 4] незаслуженно забытым являются такие теплоизоляционные материалы, как пеностекло, искусственные пористые заполнители на различной основе (глины, стекла, шлаков). Основными достоинствами таких материалов являются ячеистая пористость, устойчивость к агрессивным средам, долговечность, негорючесть, экологическая безопасность.

Наши исследования посвящены получению теплоизоляционных материалов на основе стеклобоя с использованием в качестве газообразователя связанной воды.

Теоретическая часть. Исследование взаимодействия воды со стеклом базируется на теоретических положениях Безбородова М. А., Куколева Г. В., Айлера К., которые выделили наличие в стеклах нескольких форм воды – H_2O и OH^- . Мономерные группы OH^- входят в стекло при разрыве связей $\equiv Si-O-Si \equiv$, а количество связанной воды увеличивается с повышением температуры обработки, что обусловлено возрастанием подвижности атомов кремнекислородного каркаса стекла, уменьшением жесткости связей.

Научная гипотеза, послужившая основой работы, сформулирована в следующем виде: действие воды на стекло описывается двумя процессами – гидратации и гидролиза, такое взаимодействие определяет вхождение воды в метаморфизированную структуру стекла в двух видах OH^- и H_2O с различными формами связи между собой и силикатной сеткой стекла. Одними из первых выносятся из структуры стекла, ионы щелочных Me^+ . Интенсифицировать реакции можно увеличением температуры при сохранении высокой влажности среды, т.е. проводить обработку в гидротермальных условиях при нормальном и повышенном давлениях, что приведет к увеличению содержания воды в стекле, а обжиг таких изделий позволит провести обратную реакцию дегидратации, образующийся пар может привести к вспучиванию стекла перешедшего в пиропластическое состояние.

Вторым основным процессом при взаимодействии стекла с водой является выщелачивание. Разрыву кремнекислородных связей и обводнению стекол способствует также и выщелачивание. У коричневого стекла содержание Na_2O (14,5-15,9 %) превышает содержание этого оксида в зеленом (13,5-13,56 %) и бесцветном (13,8-14,37 %) стеклах. Щелочные компоненты Me^+ одними из первых мигрируют на поверхность частицы, вызывая повышение pH в окружающей среде. Кинетика выщелачивания, содержание свободной и слабосвязанной щелочи оценивались по величине удельной электрической проводимости и количеству кислоты, пошедшей на титрование раствора [4].

Большая заслуга в изучении природы водоустойчивости стекол принадлежит Ф. Милиусу и Э. Грошуву, которые открыли защитную кремнеземную пленку на поверхности стекла. Они установили, что под воздействием воды на наружном слое стекла образуется слой кремнеземного геля в виде барьера, который хотя и защищает стекло в значительной мере от разрушения, но не делается совершенно непроницаемым для дальнейшего воздействия [6]. На поверхности стекла даже под воздействием атмосферной влаги происходит гидролиз и образуется тончайшая коллоидная пленка. Толщина этих пленок впервые была измерена И.Б. Гребенщиковым. Разрыв связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ распространяется вглубь частицы стекла, его структура разрушается, кремнезем начинает переходить в жидкую фазу с образованием частиц кремниевой кислоты. По мере растворения SiO_2 и повышения его концентрации в растворе понижается pH среды и происходит поликонденсация с образованием золя кремниевой кислоты, который затем перейдет в гель. Поликонденсация вызывает конденсацию силанольных групп ($\equiv Si-OH$) с образованием силаноксидных ($\equiv Si-O-Si \equiv$) связей золя, а затем геля кремниевой кислоты, который скрепляет не полностью растворившиеся частицы стекла в монолит [6, 8, 9]. Общее уравнение поликонденсации золя кремниевой кислоты может быть представлено следующим образом:



Экспериментальная часть. В качестве модельных систем в экспериментах использовали бой тарного стекла – бесцветного, зеленого, коричневого. Исследования были поделены на три этапа:

- исследование взаимодействия воды со стеклом;
- изучение процессов выщелачивания;
- технологические исследования обводнения стекла при обжиге.

Исследование форм связи воды со стеклом выполнялось на ИК-спектрометре Spesord-1 в интервале волновых чисел 7000-100 см⁻¹. Инфракрасные спектры поглощения обводненного стекла позволяют утверждать, что вхождение воды происходит в двух формах H₂O и OH⁻. Анализ спектров позволяет установить наличие следующих полос поглощения: 1520-1450 см⁻¹ (δ OH⁻), 1680-1600 см⁻¹ (δ НОН) – деформационные колебания, 2500-1900 см⁻¹ (OH⁻) – валентные колебания, 3400-3200 см⁻¹ (H₂O) – валентные колебания, 3750-3540 см⁻¹ (OH⁻) – валентные колебания (рис. 1).

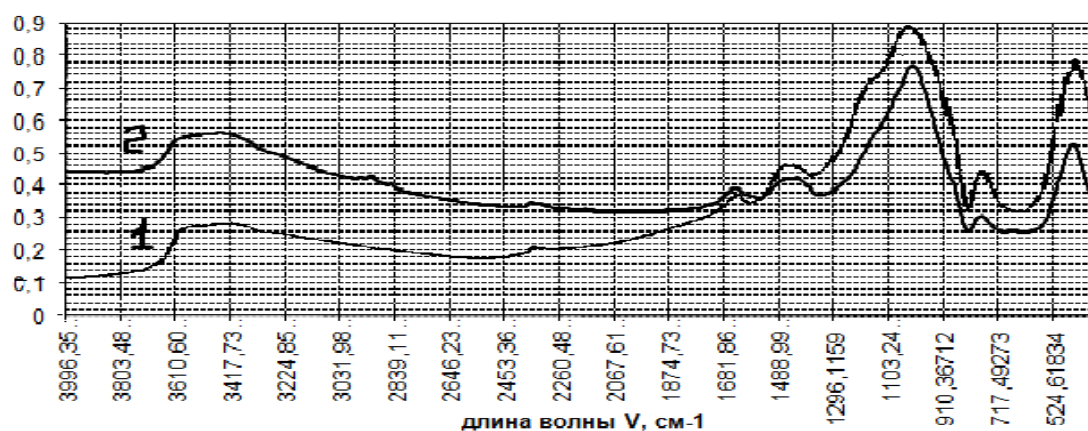


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения бесцветного стекла, обработанного 1 – в пропарочной камере, 2 – в автоклаве

Для количественной оценки содержание воды в обводненном стекле предложен показатель – степень обводнения (C₀) [5], которой представляет собой сумму силианольной (OH⁻) и молекулярной (H₂O) воды (рис. 2).

$$C_0 = m_m + m_c \quad (1)$$

где m_м - количество молекулярной воды, %; m_с - количество силианольной воды, %.

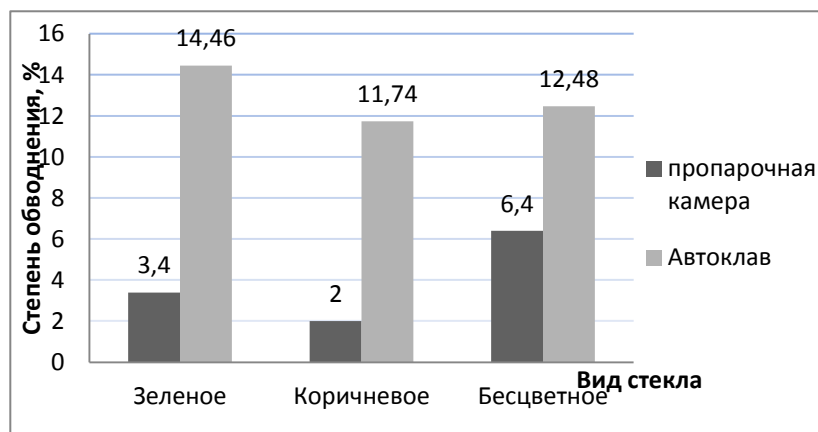


Рис. 2. Степень обводнения стекол, прошедших гидротермальную обработку в автоклаве и пропарочной камере

Среди стекол, обводненных в автоклаве, наибольшую степень обводнения имеет коричневое стекло (14,46 %), наименьшую степень обводнения имеют образцы из зеленого стекла (11,74 %). Содержание силанольной воды в образцах из коричневого стекла (9,72 %) почти в два раза превышает содержание силанольной воды в образцах из зеленого и бесцветного стекол. Косвенным показателем гидролитической деструкции силикатной сетки стекол [6, 7], проявляющейся в разрыве $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ связей, может быть степень обводнения.

Среди стекол, прошедших гидротермальную обработку в пропарочной камере, наибольшую степень обводнения имеют образцы из бесцветного стекла (6,4 %), наименьшая степень обводнения у образцов из зеленого стекла (2 %). Содержание силанольной воды в образцах из бесцветного стекла наибольшее (3 %). В образцах из зеленого и бесцветного стекла содержание силанольной воды примерно одинаковое (1,3 - 1,6 %).

Представленные данные позволяют утверждать, что у стекол, прошедших автоклавную обработку, степень обводнения в несколько раз выше степени обводнения стекол, обработанных в пропарочной камере, что хорошо коррелируется с выдвинутыми теоретическими предпосылками.

Получено уравнение, описывающее процесс кондуктометрического титрования стеклопорошка, прошедшего гидротермальную обработку:

$$y = Ax^2 + Bx + C \quad (3)$$

где: y – электропроводность, См/м; x – количество 0,1 н HCl, пошедшей на титрование, мл; A, B, C – коэффициенты уравнения.

Вид кривой, описывающей процесс кондуктометрического титрования – парабола, ее вершина лежит в точке перегиба, отделяющей переход от количества свободной щелочи к слабосвязанной. Координаты точки перегиба получены при дифференцировании уравнения (3) и описываются уравнением (4) и (5):

$$x = B / (2 * A) \quad (4)$$

$$y = C - B^2 / (4 * A) \quad (5)$$

При образовании геля SiO_2 происходит агрегация частиц золя, приводящая к склеиванию не полностью прореагировавших с водой частичек стекла в монолит по схеме (рис. 3).

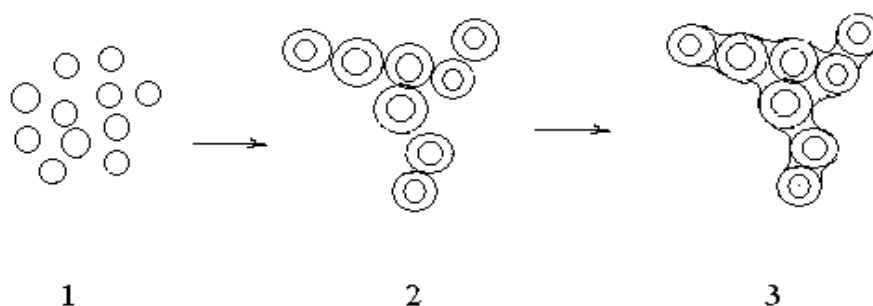


Рис. 3. Схема структурообразования обводненного стекла 1- частица стекла ($\equiv\text{Si-O-Na}$), 2 - образование и набухание геля кремниевой кислоты на поверхности частицы, 3 - склеивание частичек в монолит

Полученные результаты позволяют заключить, что при гидротермальной обработке стекла количество экстрагированной щелочи изменяется параболически. На первом этапе

извлеченная щелочь находится в свободном состоянии, затем вступает во взаимодействие с кремниевой кислотой, образовавшейся при разрушении силикатной сетки, с образованием гидросиликатов натрия типа $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что установлено рентгенофазовым анализом. С дальнейшим ростом времени гидротермальной обработки идет перекристаллизация новообразований с формированием микрокристаллов гидросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов и твердого геля.

Кроме деструктивных процессов во время гидротермальной обработки стекла происходят процессы структурообразования. Для определения степени завершенности формирования структуры образцов обводненного стекла тонкомолотое стекло брикетировалось и подвергалось гидротермальной обработке. После обводнения прочность брикетов составила 15-24,6 МПа (табл. 1).

Таблица 1

Наибольшая прочность прессовок, обработанных в пропарочной камере и автоклаве

Цвет стекла	Прочность прессовок обводненных	
	в пропарочной камере, МПа	в автоклаве, МПа
Бесцветное	3,0	15,6
Зеленое	11,5	17,9
Коричневое	12,0	24,6

Такая прочность сырца обеспечивает их целостность при транспортировании брикетов и измельчение с незначительным образованием фракций менее 1 мм. Брикеты обводненного стекла дробили, отсеивали на фракции и обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре 800-900 °С.

Установлены коэффициенты вспучивания для обводненных стекол из различного цвета прекурсоров, обработанных в пропарочной камере и автоклаве (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты вспучивания для стекол, обводненных в пропарочной камере и автоклаве

Цвет стекла	Коэффициент вспучивания	
	в пропарочной камере	в автоклаве
Коричневое	2,5	3,0
Зеленое	2,1	2,3
Бесцветное	3,0	3,1

Для подтверждения гипотезы о возможности вспучивания обводненного стекла при обжиге за счет испарения силанольной воды, вспученное стекло измельчалось и проводилась инфракрасная спектроскопия. На основании ИК-спектров можно сделать вывод о том, что в процессе термической обработки происходит удаление силанольных групп OH^- , так как полосы в интервале $1450-1520 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют, а полосы $3540-3670 \text{ см}^{-1}$ плохо выражены. Молекулярная вода H_2O также испаряется, об этом свидетельствует отсутствие полос $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ и $1600-1680 \text{ см}^{-1}$.

С целью максимального использования силанольной воды в качестве газообразователя термическую обработку целесообразно осуществлять по пиковому режиму.

При термической обработке обводненное стекло перейдет в пиропластическое состояние, вязкость и поверхностное натяжение стекла за счет флюсующего действия гидроксидов снизятся. Присутствие в сырце гидроксильных групп ускоряет процесс спекания частиц, а в дальнейшем снижает вязкость и поверхностное натяжение пиропластической массы, расширяя температурно-временной интервал, в котором протекает процесс формирования структуры поризованного стекла. Снижение температуры связано с уменьшением вязкости расплава за счет встраивания в структурную силикатную сетку стекла ионов OH^- , которые разрывают непрерывную цепь ее на отдельные звенья (ограничивают разорванные кремнекислородные связи и препятствуют их объединению). Пространственная сетка стекла с увеличением содержания в нем гидроксильных групп окажется менее прочной, что говорит о существовании взаимосвязи между концентрацией связанной воды в стекле и его вязкостью. Таким образом, содержащаяся в обводненном стекле силанольная вода (в виде гидроксильных групп), снижает вязкость расплава и расширяет температурную область, в которой протекает процесс формирования структуры поризованного стекла при вспучивании. Расплавившаяся стекломасса будет обволакивать частицу обводненного стекла, а в глубинных слоях силанольная вода будет переходить в пар. Давление пара будет возрастать и наступит момент, когда оно станет достаточным для преодоления сил поверхностного натяжения стекломассы, что приведет к вспучиванию [10].

Лабораторные исследования и полупромышленные испытания подтвердили состоятельность выдвинутых научных предположений. Получены высокоэффективные теплоизоляционные материалы в виде гранул пеностекла различного диаметра (табл. 3) от 5-40 мм с насыпной плотностью 150-240 $\text{кг}/\text{м}^3$, весьма низкой теплопроводностью 0,05-0,06 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$.

Таблица 3

Основные свойства гранул пеностекла

Фракция, мм		Средняя плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м}\cdot^\circ\text{C}$	Водопоглощение по массе, %
Сырцовые гранулы	Пористые гранулы				
0-5	0-10	250-400	150-240	0,05-0,06	3,8 – 9,4
5-10	5-20	350-400	210-240		1,4 – 7,5
10-20	10-40	350-400	210-240		0,5 – 7,8

Заключение. Полученный высокоэффективный легкий наполнитель может быть использован в качестве теплоизоляционной засыпки для изоляции «теплых» и «холодных» агрегатов. С использованием легкого наполнителя на основе обводненного стекла изготовлен бетон со средней плотностью 730-780 $\text{кг}/\text{м}^3$, пределом прочности 5-7 МПа, коэффициентом теплопроводности 0,23-0,24 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$.

Список литературы

1. Кудяков А.И., Свергунова Н.А., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции // Томский гос. архит.-строит. ун-т, 2010. - 204 с.
2. www.news.bau.ua/20110512/za-pervyi-kvartal-2011
3. Чернышов Е.М., Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Новый технологический принцип поризации и вспучивания стекла при получении легких заполнителей // Вестник Центрального регионального отделения РААСН, 2009. - №8. – С. 95-102.
4. Гаркави М.С., Мельчаева О.К., Назарова А.И. Влияние технологических параметров подготовки шихты на свойства пеностекла // Стекло и керамика, 2011. - №2. – С. 8-10.
5. Шелковникова Т.И. Пористые заполнители на основе обводненных техногенных стекол: дисс. ... канд. тех. наук. - Москва, 1989. - 124 с.
6. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. - Минск: Наука и техника, 1972. - 302 с.
7. Айлер К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов: перевод с англ. под ред. Н.А. Торопова. - М.: Гос. изд-во литературы по строительству и строительным материалам, 1959. - 288 с.
8. Айлер К. Химия кремнезема: Перевод с англ. под общей ред. В.П. Прянишниковой. - Ч. 1, 2. - М.: Мир, 1982. - С. 866-890. - 1124 с.
9. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т. Структурообразование и свойства композитов на основе боя стекла // Известия вузов. Строительство, 2000. - № 9. - С. 16-22.
10. Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Получение и свойства эффективных материалов на основе стеклобоя // Кровельные и изоляционные материалы, 2007. - №1. – С. 51-53.

Шелковникова Татьяна Иннокентьевна – к.т.н., доцент Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: tschelk@mail.ru; тел.: (473) 2715235.

Баранов Евгений Владимирович – к.т.н., доцент Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: baranov.evg@mail.ru; тел.: (473) 2715235

Петухова Наталья Сергеевна – магистрант Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Тищенко Ирина Валентиновна – магистрант Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: fialka92009@rambler.ru.

В.Т. Перцев, Т.Ф. Ткаченко

ПЕНОМАТЕРИАЛЫ НЕАВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Показаны недостатки и преимущества основных технологий пеноматериалов неавтоклавнового твердения, достоинства свойств изделий из пеноматериалов по сравнению с конструкциями из легких бетонов, различных видов кирпича и других стеновых материалов.

Ключевые слова: пеноматериалы, технология, структура, плотность, прочность

Введение. В настоящее время в строительстве изыскиваются пути перехода к более эффективным материалам, обеспечивающим экономию капитальных и энергетических затрат. Речь идет о получении изделий и конструкций с высокими теплоизоляционными свойствами [1, 2]. Снижение плотности пеноматериалов позволяет уменьшить массу стеновых конструкций примерно на 25- 55 %, а массу конструкций здания – на 20 - 30 % по сравнению с конструкциями из легких бетонов, различных видов кирпича и других стеновых материалов [3]. К одному из важнейших достоинств неавтоклавнового цементных пенобетонов относится их способность к наращиванию прочности в процессе эксплуатации. Так, через 3- 3,5 месяца после изготовления их прочность увеличивается в 1,2-1, 3 раза, а через 2 года - более чем в 2 раза по сравнению с прочностными показателями в 28-суточном возрасте [4]. Прочностные свойства пенобетон сохраняет долгие годы. Например, через 70 лет эксплуатации в качестве теплоизоляции морозильных камер после многотысячных циклов замораживания и оттаивания прочность неавтоклавнового пенобетона марки по средней плотности D400 превысила в 3 раза его прочность в 28-суточном возрасте и составила более 3,0 МПа. Помимо роста прочности цементных неавтоклавнового пенобетонов в период эксплуатации отмечается снижение ползучести пеноматериала.

Теоретическая часть. Как известно, производство ячеистых бетонов затруднено из-за сложности их технологии, значительной энергоемкости, высокой стоимости оборудования, ограниченности номенклатуры изделий, обусловленной автоклавным способом тепловой обработки. Одно из направлений поиска нацелено на получение пеноматериалов неавтоклавнового твердения на основе гипса и цемента плотностью (400-600) кг/м³, что позволяет вернуть «разумную» толщину стен и обеспечить значительное снижение материалоемкости. Главная практическая задача технологии неавтоклавнового пеноматериалов состоит в обеспечении стабильных по величине и устойчивых во времени характеристик замкнутого порового пространства, гарантирующих получение материала с заданной средней плотностью, а также приемлемые сроки набора «распалубочной» и «отпускной» прочности.

Сотрудниками кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ, начиная с 1975 года, ведутся обширные исследования по созданию поризованного мелкозернистого бетона с улучшенными свойствами. И хотя поризованный бетон и принципы его получения достаточно хорошо известны, применительно к «стеновым» и «теплоизоляционным» пеноматериалам неавтоклавнового твердения приходится основательно пересматривать и уточнять ряд некоторых важных технологических положений. Производство пеноматериалов неавтоклавнового твердения с точки зрения аппаратного оформления характеризуется относительной простотой и поэтому является привлекательным для инвесторов, в первую очередь в случае

монолитного строительства. Вместе с тем, несмотря на кажущуюся простоту, технология получения данного материала чрезвычайно сложна из-за чувствительности к качеству сырьевых компонентов, их количественному соотношению, режимам перемешивания, условиям формования и твердения, что может вызывать нестабильность структуры и свойств. Большое значение в технологии неавтоклавных пеноматериалов имеет энергосбережение. В решении этой проблемы основную роль играют конструкция и технические характеристики оборудования, зависящие от применяемой технологии.

Экспериментальная часть. Сегодня разработаны технологии неавтоклавных пеноматериалов, позволяющие получать эффективные конструкционные и конструкционно-теплоизоляционные материалы. Цементные неавтоклавные пенобетоны производят в настоящее время по следующим основным технологиям: трехстадийной – классической схеме; баротехнологии; одностадийной. Наиболее перспективными признаны исследования и разработки мобильных технологий производства мелких блоков из пенобетона неавтоклавного твердения, а также технологий пенобетона естественного твердения для монолитного строительства, обеспечивающих энерго- и материалосбережение [5].

Одностадийная технология пеносмесей, при которой процессы приготовления пены и вяжущей массы совмещены, представляется более эффективной. Эта технология за счет регулирования гидродинамических, массообменных и энергетических характеристик позволяет осуществлять управление процессами формирования ранней структуры пеноматериала при перемешивании [6]. Сущность способа заключается в том, что процесс приготовления пеносмеси осуществляется в скоростном пенобетоносмесителе турбулентного типа. Концентрат пенообразователя и воду дозируют по объему, компоненты твердой фазы – по массе, и все составляющие последовательно подают в смеситель, из которого после перемешивания в течение (3-7) мин пеносмесь растворомасосом перекачивается к месту укладки в формы или монолитную конструкцию.

В качестве пенообразователя используют «супервоздухововлекающие» добавки, способствующие увеличению молекулярной и механической диффузии воздушной фазы в смесь, оказывающие стабилизирующее действие на формирующиеся воздушные пузырьки и их взаимодействие с частицами твердой фазы.

Полученные физико-механические свойства пенобетонных смесей и неавтоклавных пенобетонов подтвердили высокую эффективность получения пеноматериалов по одностадийной технологии [7]. Так, достигнуты требуемые нормируемые показатели неавтоклавных пенобетонов по средней плотности, средней прочности в 28-суточном возрасте и влажностной усадке при высыхании. При этом обеспечена высокая однородность структуры неавтоклавного пенобетона (рис. 1), его средней плотности ($C_v \leq 2,1 \%$) и средней прочности ($C_v \leq 5,5 \%$). Показано, что при твердении в нормальных условиях в период от

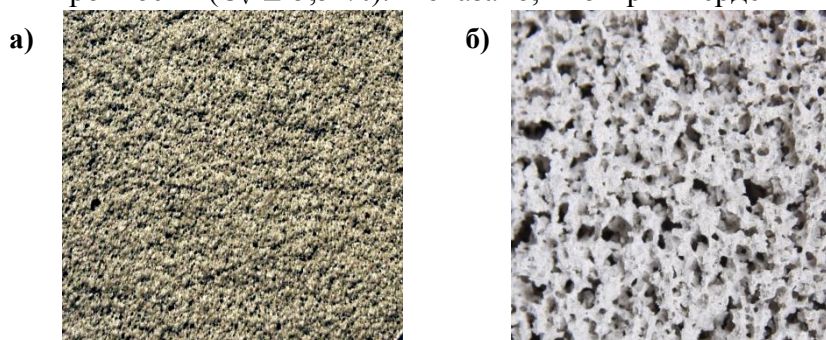


Рис. 1. Структура:

- а) пенобетонной смеси ($\rho_{см} = 600 \text{ кг/м}^3$);
б) пенобетона в возрасте 365 сут ($\rho = 350 \text{ кг/м}^3$; $R_{сж} = 3 \text{ МПа}$)

28 суток до 1 года отмечен интенсивный рост прочности: для неавтоклавных пенобетонов плотностью 350 кг/м^3 прирост достигает 100 %; плотностью 600 кг/м^3 - 50 % (рис. 2). Максимальные величины усадки при высыхании этих бетонов не превышают известных предельных значений.

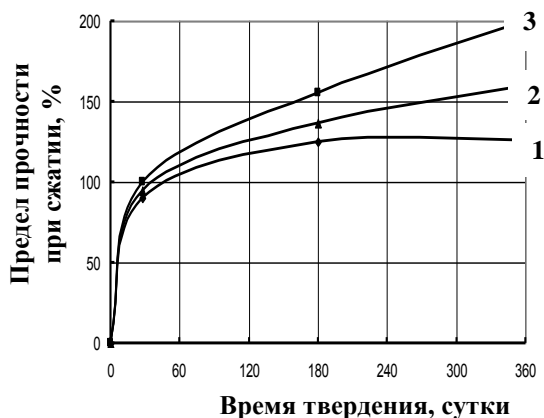


Рис. 2. Изменение прочности пенобетонов различной плотности во времени:
1 - $\rho = 530$ кг/м³; 2 - $\rho = 450$ кг/м³;
3 - $\rho = 350$ кг/м³

Заключение. В результате предложенных методологических приемов, количественной оценки процессов формирования ранней структуры неавтоклавных пенобетонов экономический эффект получается за счет снижения расхода цемента, добавки поверхностно-активных веществ и уменьшения энергетических затрат.

Многие ученые-материаловеды в мире сегодня называют пеноматериалы строительными материалами XXI века. Действительно, теплоизоляционные пеноматериалы неавтоклавного твердения обладают уникальным сочетанием физико-технических свойств, совмещая в себе ценный комплекс эксплуатационных характеристик: экономичность, пожаробезопасность, нетоксичность, невысокую среднюю плотность, долговечность и пр., что позволяет широко использовать их для утепления ограждающих конструкций, полов, плоской кровли, мансард, чердаков и т.п. На данном этапе убедительно показана перспективность применения пеноматериалов неавтоклавного твердения на основе гипса и цемента, получаемых по одностадийной технологии, особенно в сельском, малоэтажном, коттеджном монолитном строительстве.

Список литературы

1. Лесовик В.С., Коломацкий А.С. Актуальные вопросы развития производства пенобетона в России // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2005. - № 4. - С. 60 - 63.
2. Коляда С.В., Песцов В.И., Гудков Ю.В., Гиндин М.Н. Выбор технологии производства изделий из ячеистого бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2007. - № 1. - С. 21-23.
3. Прошин А.П., Береговой В.А., Краснощекоев А.А., Береговой А.М. Пенобетон (состав, свойства, применение): монография. - Пенза: ПГУАС, 2003. - 161 с.
4. Сахаров Г.С., Виноградов Б.Н., Краповицкий С.В. Сравнительная оценка надежности газобетона разных видов и структуры // Бетон и железобетон. - 1987.- № 3. - С. 24 - 27.
5. Иващенко Ю.Г., Иващенко Н.А., Тимохин Д.К. Критерии и методика оценки экономической эффективности теплоизоляционных материалов и мероприятий по энергосбережению // Десятые акад. чтения РААСН. Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения: сб. науч. тр. - Пенза - Казань: ПГУАС, 2006. - С. 181 - 185.

6. Перцев В.Т. Управление процессами раннего формирования структуры бетонов: автореф. дис.... д-ра техн. наук. - Воронеж: ВГАСУ, 2002. - 41 с.

7. Ткаченко Т.Ф., Перцев В.Т. Совершенствование технологии неавтоклавных пенобетонов: монография. - Воронеж: ВГАСУ, 2011. - 96 с.

Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715235.

Ткаченко Татьяна Федоровна – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715235.

А.В. Крылова, Т.Ф. Ткаченко, В.Т. Перцев

ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Рассматривается возможность применения отходов сахарной и химической промышленности в качестве минеральных добавок к бетону. Обоснованы целесообразность и эффективность использования техногенных отходов совместно с поверхностно-активными добавками нового поколения

Ключевые слова: *дефекат, конверсионный мел, водопотребность, водоредуцирующий эффект*

Введение. Во всех видах производственной деятельности, в том числе в строительной промышленности, человек активно использует природные ресурсы, расход которых с каждым годом увеличивается. В строительной индустрии чаще всего эти ресурсы являются невозполнимыми, а их добыча требует больших затрат. Поэтому одной из важнейших задач в производстве современных бетонных и железобетонных изделий и конструкций, наряду с другими проблемами, является экономия цемента, как самого дорогостоящего компонента бетона. Технология современных бетонов располагает достаточно широким набором приемов, позволяющим снижать расход цемента без ухудшения технических свойств цементного камня [1], среди которых одним из эффективных является использование тонкодисперсных минеральных добавок, в том числе из техногенных отходов. Мировая практика показывает, что использование промышленных отходов позволяет на 10 – 30 % снизить затраты на изготовление строительной продукции по сравнению с ее производством из природного сырья. В связи с изложенным предлагаются в качестве минеральных добавок к цементу карбонатные отходы сахарной промышленности – дефекат (Дсп) и конверсионный мел (Дхп) - отход производства химических удобрений Россошанского ОАО «Химудобрения».

Экспериментальная часть. Дефекат состоит на 90 % из кальцита CaCO_3 , около 10 % портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и небольшого количества примесей.

Вещественный состав конверсионного мела представлен в таблице.

Таблица

Вещественный состав конверсионного мела

Содержание вещества, %			
CaCO_3	NH_3	NH_4NO_3	P_2O_5
84,8	0,03	5,32	2,01

В работе исследовалось влияние дефеката и конверсионного мела на физико-механические свойства цементного камня и бетона на его основе. Исследуемые добавки применялись как наполнители. Их дозировка варьировалась в интервале от 10 до 40 % от массы цемента.

Для улучшения свойств наполненного цемента применялась органическая добавка нового поколения Melflux (Мф), принцип действия которой основан на совокупности электростатического и стерического эффектов, обеспечиваемых наличием боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. Дозировка Мф

составляла 0,3-1 % от массы твердой фазы (цемент + наполнитель). С помощью вискозиметра Суттарда оценивалась водопотребность исследуемых систем по величине консистенции, которая принималась постоянной и равной 115 мм.

В эталонном составе такая подвижность обеспечивается В/Ц = 0,4. Подвижность цементного теста с добавками поддерживалась на том же уровне. Образцы цементного камня хранились в нормальных условиях при температуре 20 ± 2 °С и влажности 100 %. Испытания по определению прочностных показателей проводились через 3, 7, 14 и 28 суток.

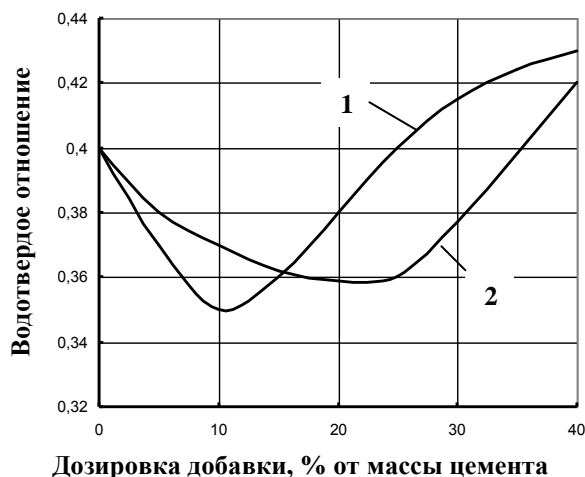


Рис. 1. Зависимость водотвердого отношения от дозировки добавок техногенных отходов:
1 – Дсп; 2 - Дхп

На первом этапе исследований сравнивалась «чистая» цементная система (эталон) и системы, содержащие минеральные карбонатные добавки: дефекат и конверсионный мел.

Результаты исследования водопотребности цемента, содержащего техногенные отходы, представлены на рис.1.

Анализ полученных данных показывает, что при введении в цемент 10 % Дсп наблюдается водоредуцирующий эффект, то есть происходит снижение количества воды затворения на 12,5 % по сравнению с эталоном. Последующее увеличение дозировки этой минеральной добавки приводит к увеличению водопотребности. Введение в цемент до 25 % Дхп также вызывает снижение водопотребности, которая затем при увеличении дозировки добавки повышается.

На рис. 2 представлена кинетика твердения цементного камня, содержащего добавки дефеката и конверсионного мела.

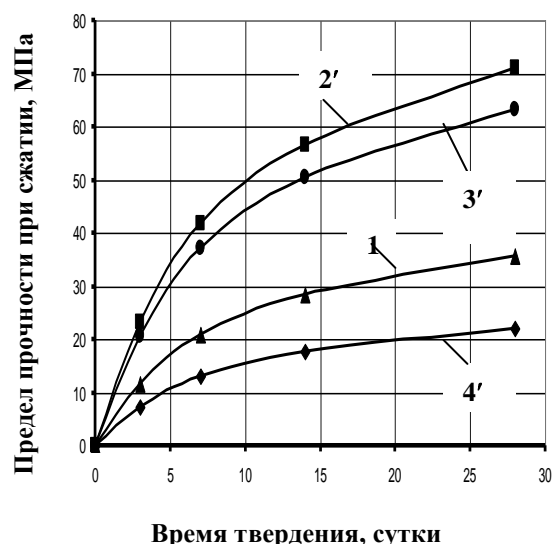
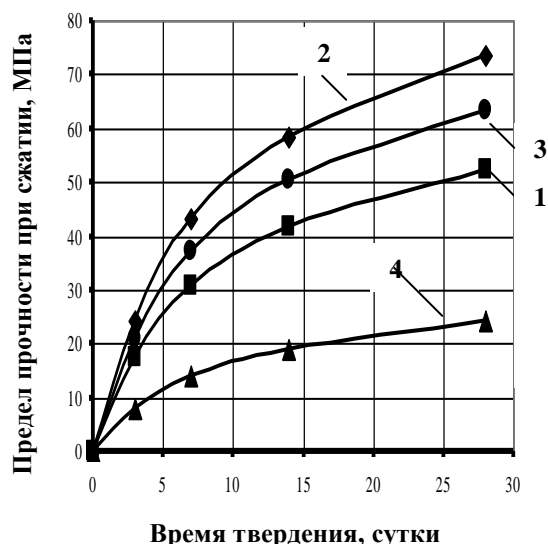


Рис. 2. Кинетика твердения цементного камня, содержащего:
1 – эталон; 2 – 10 % Дсп; 3 – 25 % Дсп; 4 – 40 % Дсп;
2' - 10 % Дхп; 3' - 25 % Дхп; 4' - 40 % Дхп

Установлено, что при введении в цемент техногенных отходов (Дсп и Дхп) в количестве от 10 до 25 % прочность цементного камня увеличивается по сравнению с эталоном.

Последующее увеличение дозировки наполнителей приводит к уменьшению прочности при сжатии.

На втором этапе в состав исследуемых систем вводилась органическая добавка на поликарбоксилатной основе – Мф.

Результаты исследования действия органоминеральной добавки, содержащей в своем составе дефекат, конверсионный мел и 0,65 % Мф, на прочность смешанного вяжущего представлены на рис. 3.

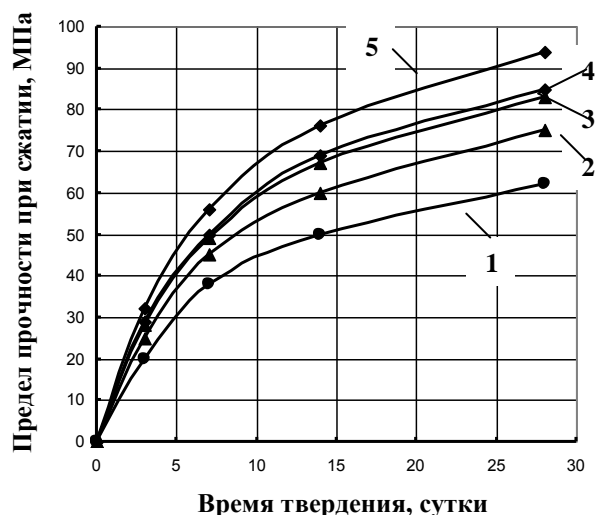


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии от времени твердения систем: 1 – эталон; 2 – 25 % Дсп + 0,65 % Мф; 3 - 10 % Дсп + 0,65 % Мф; 4 - 25 % Дхп + 0,65 % Мф; 5 - 10 % Дхп + 0,65 % Мф;

Анализ полученных данных показывает, что при введении в цемент, содержащий карбонатные отходы, добавки Мф прочность цементного камня значительно возрастает как в случае использования в качестве наполнителя дефеката, так и конверсионного мела. Показатели прочности модифицированного цементного камня выше показателей эталонного состава в 1,3-1,5 раза в зависимости от вида вводимых техногенных отходов и их количества. Это связано в первую очередь с повышением плотности модифицированного камня ($V/T = 0,22-0,30$).

Таким образом, использование в качестве наполнителей карбонатных отходов как индивидуально, так и в комплексе с органической добавкой-модификатором в цементах и бетонах является перспективным направлением.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. Научное издание. - М.: Изд-во АСВ, 2006. - 368 с.
2. Макеев В.В., Крылова А.В., Ткаченко Т.Ф. Эффективный теплоизоляционный пенобетон с использованием техногенных карбонатных отходов // IX междунар. НТК. Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии. - Тула, 2008. - С. 70-71.

Крылова Алла Васильевна – к.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715235.
Ткаченко Татьяна Федоровна – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715235.
Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2715235.

УДК 541.11

Ф. Рёсснер, О.Б. Рудаков, Ю.С. Альбинская, Е.А. Иванова, В.Т. Перцев

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Рассмотрены возможности и перспективы применения в строительстве и создания новых микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом, обладающих улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками.

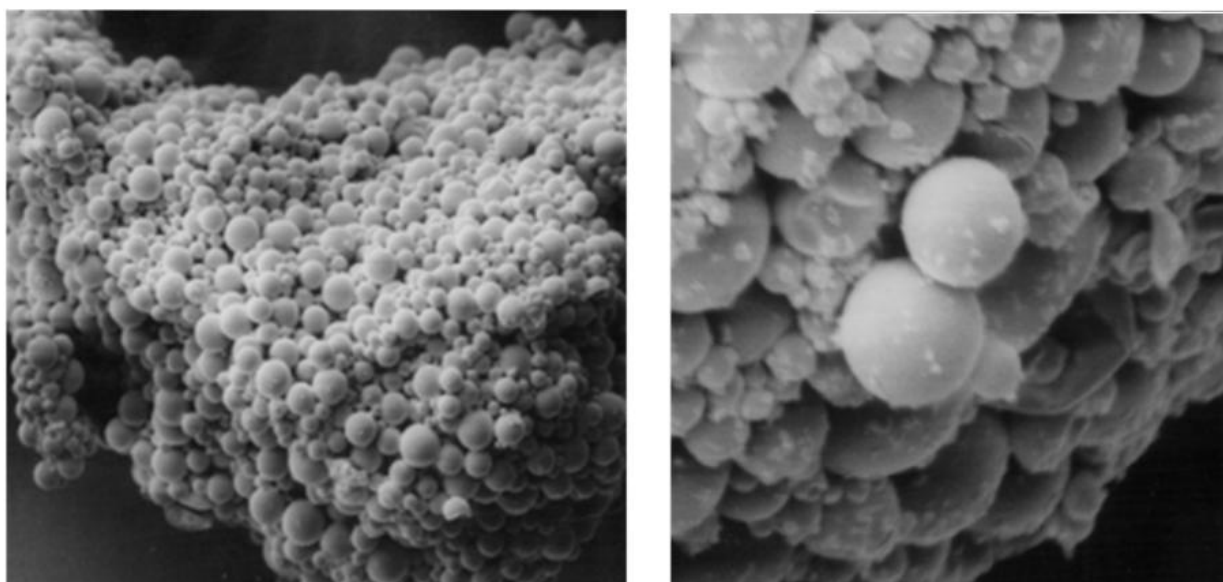
Ключевые слова: материалы с фазовым переходом, микрокапсулирование, сохранение тепла, строительство

Введение. Известный химический концерн BASF разработал и наладил промышленное производство нового материала Micronal PCM, который способен поглощать и высвобождать тепло. Такие материалы называют «материалами с фазовым переходом» (МФП). Они представляет собой микрокапсулы из полимеров, внутри которых находится вещество, имеющее фазовый переход при температурах близких к комнатной, например, парафин (рис. 1).

Над созданием продукта Micronal PCM работала группа исследователей - Ф. Виттвер, Э. Янс, П. Шоссиг и др. Они изучили серию ПФМ, высокая эффективность которых обусловлена проявлением теплофизических процессов. Так, при переходе из твердого состояния в жидкое, эти материалы без нагрева поглощают из окружающей среды значительное количество энергии. Данный эффект имеет место в определенном температурном диапазоне – от 21 до 26 °С. Поглощенное тепло как бы «прячется» внутри материала, хранится там в латентном (от латинского *latens* - "скрытый") виде, и высвобождается только при снижении внешней температуры (рис.2).

Когда комнатная температура поднимается выше определенного значения, соответствующего точке изменения агрегатного состояния воска (например, 23 °С), воск плавится, и в результате этого фазового перехода происходит поглощение избыточного тепла из помещения. Соответственно, увеличение температуры прекращается; никакие другие технологии не позволяют добиться подобного эффекта. При снижении комнатной температуры воск затвердевает, и капсулы «отдают» поглощенное тепло в окружающее пространство.

Температура ПФМ и окружающих его объектов остается почти постоянной на протяжении всего процесса. В ходе обратного процесса охлаждения скрытая теплота, которая сохраняется в ПФМ, высвобождается в окружающую среду в пределах определенного температурного диапазона, и происходит обратный фазовый переход из жидкого состояния в твердое. В ходе такого процесса кристаллизации температура ПФМ и окружающих его предметов остается постоянной. После того, как фазовый переход, завершится, продолжающийся процесс нагревания (или охлаждения) приводит к дальнейшему повышению (или понижению) температуры. Способность к такому поглощению или высвобождению большого количества скрытой теплоты без изменения температуры делает ПФМ привлекательными для использования в качестве подходящего средства сохранения теплоты.



увеличение 1000

увеличение 5000

Рис. 1. Электронное изображение микрокапсулированного гексадекана в меламинформальдегидной смоле

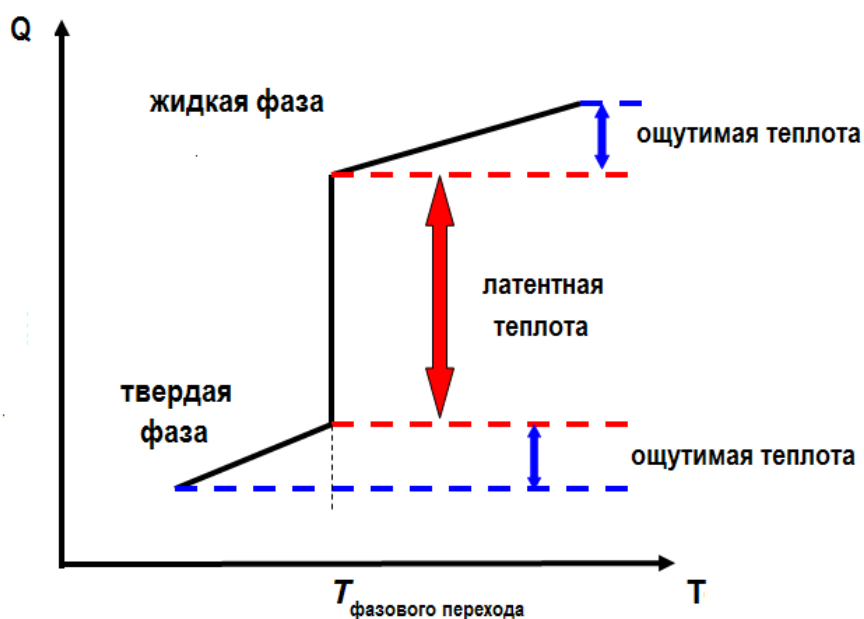


Рис. 2. Принципиальная схема образования латентной теплоты

Для того, чтобы сопоставить количество скрытой теплоты, поглощаемой ПФМ в течение реального фазового перехода, с соответствующим количеством физической теплоты, которая обычно поглощается в ходе стандартного процесса нагревания, возьмем для сравнения процесс фазового перехода льда в воду. При расплавлении льда происходит поглощение примерно 335 кДж/кг скрытой теплоты. При последующем нагревании воды она поглощает только 4 кДж/кг физической теплоты, в то время как ее температура повышается на 1 градус Цельсия. Таким образом, воду необходимо нагревать с ~ 1 °С до ~ 84 °С для того, чтобы обеспечить поглощение того же количества тепла, которое поглощается в ходе

процесса плавления льда. Помимо льда (воды) известно более 500 натуральных и синтетических ПФМ, таких как парафины, их производные и гидраты солей. Эти материалы отличаются друг от друга диапазонами температур фазового перехода и прочими параметрами сохранения скрытой теплоты.

Немецкие исследователи нашли способ применения хранящих «скрытое» тепло материалов в качестве компонентов строительных конструкций. Сотрудники Института солнечных энергосистем (Германия) Ф. Витвер и П. Шоссиг предложили оригинальную идею, суть которой заключалась в следующем. Небольшие частицы материала, обладающего способностью к фазовому переходу, подвергались процедуре микрокапсулирования, т.е. помещения внутрь крошечных капсул. Э. Янс разработал необходимую технологию, а также установил, что особо чистый парафиновый воск является подходящим для этого материалом. Разработчики поместили мельчайшие капельки воска в полиакриловые сферы, диаметр которых составлял всего несколько мкм. Полученные микрокапсулы можно без проблем вводить в состав различных строительных материалов (шпатлевки, штукатурки, ДСП, ДВП и др.). Эти капсулы обладают высокой прочностью, и поэтому их добавка не требует каких-либо ограничений либо изменений в технологиях работы со строительными материалами, и не препятствует таким операциям, как сверление отверстий и забивка гвоздей. Благодаря большой суммарной площади поверхности, многочисленные микрокапсулы способны быстро обмениваться энергией с окружающей средой. Избыточное тепло, поглощенное ими в течение дня, в ночное время высвобождается обратно, что "сглаживает" температурные колебания, создавая сбалансированный и комфортный климат внутри помещений.

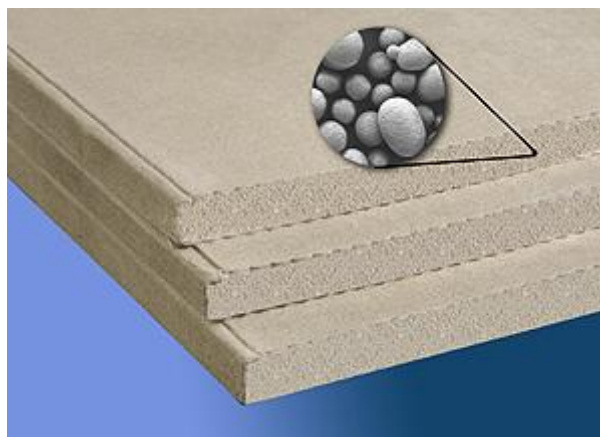


Рис. 3. Гипсокартон SmartBoard PCM с микрокапсулированным ПФМ (Knauf)

На рис. 3 приведен пример гипсокартона SmartBoard PCM фирмы Knauf (Германия), в который включено до 3 кг/м^2 гранул Micronal PCM. Теплоемкость 2 плит гипсокартона толщиной 15 мм каждая сопоставима с теплоемкостью стены из бетона толщиной 14 см или 36,5 см кирпичной стены.

Начиная с 1999 г. эти разработки были использованы в различных проектах в Европе, неизменно привлекая большое внимание архитекторов и строителей. Это связано, в частности, с тем фактом, что содержащие Micronal PCM строительные материалы (в качестве интегрированного элемента энергосберегающей концепции возведения и эксплуатации зданий) могут сделать возможным полный либо частичный отказ от традиционных систем охлаждения – без дополнительных затрат на электроэнергию и техническое обслуживание. Разработаны конструкционные материалы на основе сырьевого продукта Micronal® PCM, позволяющие осуществлять регулирование температуры внутри помещений: гипсовые

штукатурные смеси, гипсобетонные панели и модифицированные вакуумированные бетонные блоки.

Наличие ПФМ в строительных конструкциях является предпосылкой для того, чтобы в жилых помещениях, школах и офисах температура летом не поднималась выше, а зимой не опускалась ниже комфортных уровней. Кроме того, применение таких материалов ведёт к устойчивому сокращению выбросов углеродсодержащих соединений в атмосферу. В оптимальном случае применение ПФМ позволяет в течение летнего периода обходиться без использования кондиционеров. Эти разработки показали хорошую эффективность в условиях средиземноморского климата. [1-4].

На рис.4 представлена температурная кривая, получаемая в течение суток на внутренней стене неотапливаемого помещения (сезон – апрель, Германия) в случае использования ПФМ и без него [5]. За счет латентного тепла в районе 19 часов вечера возможно получение разницы в 7 градусов. Аналогичные натурные исследования проведены в [1-4].

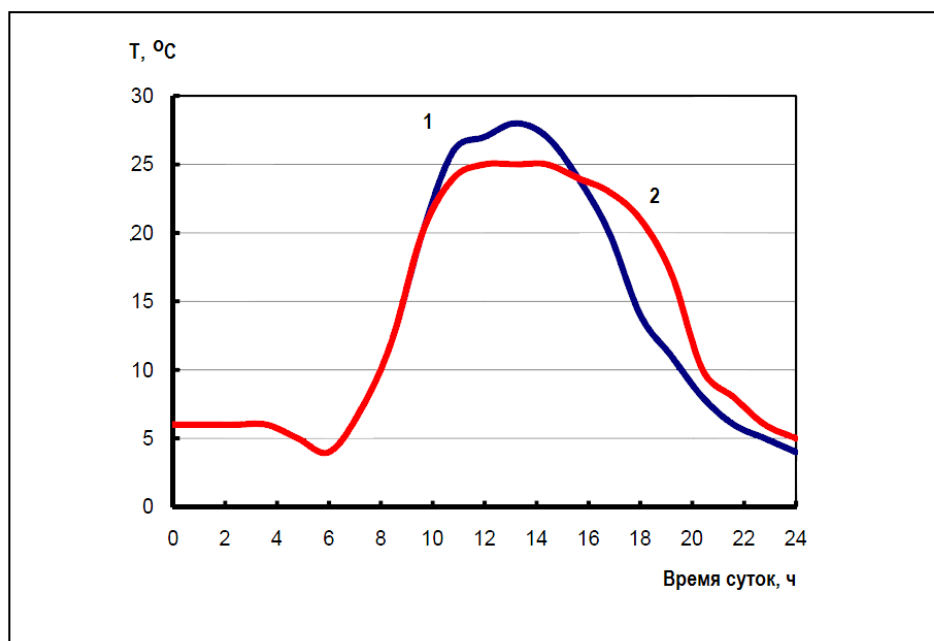
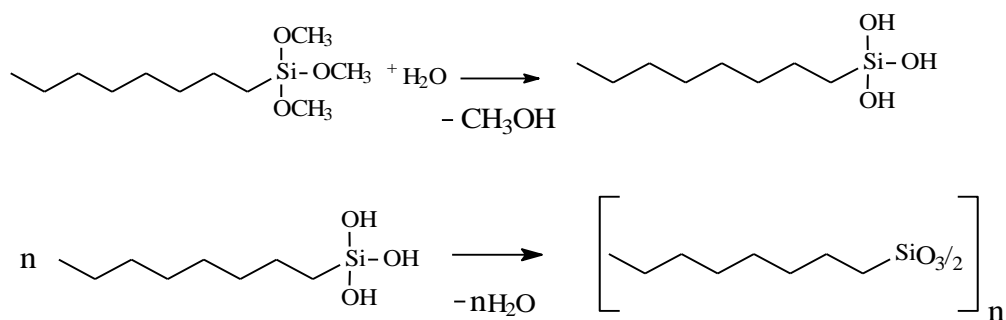


Рис. 4. Моделирование температурной кривой на внутренней стороне стены без (1) и со слоем шпатлевки (2), содержащей ПФМ [5]

Недостатком ПФМ инкапсулированных в меламинформальдегидные смолы, в другие типичные полимерные и поликонденсационные материалы является их горючесть и способность при термодеструкции или старении выделять токсичные продукты, что типично для достаточно широкого спектра полимерных материалов. Новым подходом, позволяющим получить менее пожароопасные ПФМ, которые при этом хорошо сочетаются с неорганическими вяжущими, является получение микрогранул ПФМ, заключенных в кремнеземную оболочку. Ф. Рёсснером и Д. Эльберфельд из Ольденбургского университета (Германия) был предложен способ инкапсулирования гексадекана и других парафинов, высших спиртов и высших карбоновых кислот с помощью кремнийорганических соединений – триалкилсилоксанов [5-8].



Установлено, что с увеличением гидрофобности (длины углеродной цепи) алкильного фрагмента триалкилсилоксана быстрее и качественнее проходит процесс микрокапсулирования [5-8]. Силоксановые полярные группы триалкилсилоксанов поликонденсируются в водной среде. В качестве катализатора предложен дибутилоловодидодеканат. Этот катализатор наряду с быстрой и контролируемой реакцией на поверхности капелек эмульсии оказывает эффективное эмульгирующее действие.

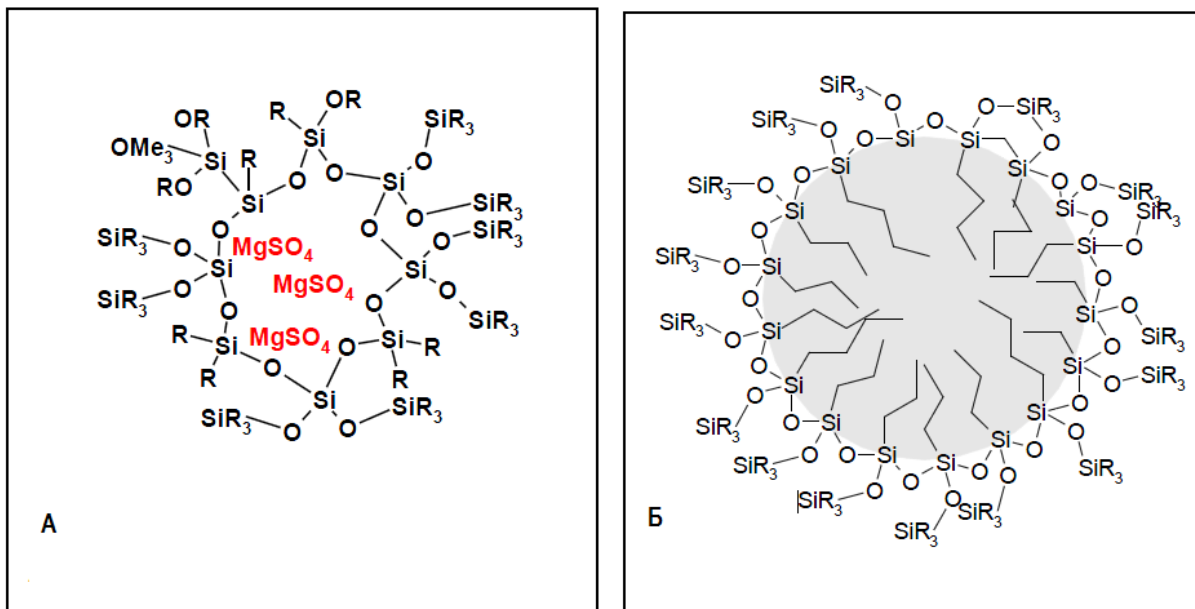


Рис. 5. Структура микрокапсул, полученных в результате конденсации триалкилсилоксанами:
 а) ПФМ - сульфат магния; б) ПФМ - парафин

Имеется принципиальная возможность, варьируя алкильные фрагменты в кремнийорганическом соединении инкапсулировать не только гидрофобные производные углеводородов, но и неорганические соли, обладающие свойствами ПФМ (рис. 5)[5-8].

На рис. 6 представлено электронное изображение ПФМ, полученного по способу Рёсснера. Предварительные исследования теплофизических свойств материалов представлены в [5], отработана технология получения материала в лабораторных условиях.

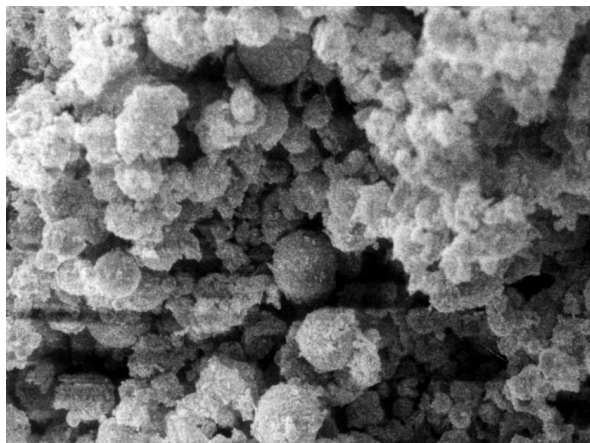


Рис. 6. Электронное изображение микрокапсулированного гексадекана в кремнийорганической матрице. Увеличение 1000.

Следующим этапом изучения возможностей применения немецких разработок в области создания ПФМ строительного назначения, к которому подключились исследователи Воронежского ГАСУ [9,10], являются сравнительные испытания продукции BASF и оригинального альтернативного ПФМ на основе кремнийорганики в составе отечественных строительных материалах в условиях Центрального Черноземья. Применение ПФМ в материалах и изделиях для стен, крыш и перекрытий позволят найти дополнительные решения в области теплоизоляции и регулирования климатических условий. Эта продукция может быть использована при сооружении промышленных и спортивных покрытий, а также для конструкций энергоэкономичных ("пассивных") зданий.

Список литературы

1. Konuklu Y. Paksoy H.Ö. Phase Change Material Sandwich Panels for Managing Solar Gain in Buildings//Journal of Solar Energy Engineering. - 2009. - V. 131, N.4. P. 041012.
2. Kuznik, F. Damien D., Kevyn J. Jean-Jacques R. A review on phase change materials integrated in building walls // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. - V.15, N1 - P. 379-391.
3. Cabeza L. F., Castellón C., Nogués M., Medrano M., Leppers R., Zubillaga O. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings // Energy and Buildings. – 2007. - V. 39, N. 2. - P. 113-119.
4. Voelker, C., Kornadt, O. Ostry, M. Temperature reduction due to the application of phase change materials Energy and Buildings. – 2007. - V. 40, N 5. - P. 937-944.
5. Elberfeld D. Verkapselung von Latentwärmespeichern in einer Siloxanhülle. - Ph.D. - Thesis, Universität Oldenburg. – 2001. – S. 114.
6. Roessner, F., Elberfeld, D. Verwendung von siliciumorganischen Mikrokapeln als Latentwärmespeicher (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany). DE000019954772A1, Anmeldung: 15.11.1999, Veröffentlichung: 17.05.2001.
7. Roessner, F., Elberfeld, D. Mikrokapeln umschließend einen wasserlöslichen Feststoff (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany). DE000019954771, Anmeldung: 15.11.1999 Veröffentlichung: 17.05.2001.
8. Roessner, F., Elberfeld, D. Mikroverkapselung enthaltend einen adsorptionsbeladenen Feststoff, (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany), DE000019954769A1, Anmeldung: 15.11.1999, Veröffentlichung: 17.05.2001.
9. Рёсснер Ф., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Глазков С.С. Теплосберегающие материалы с микрокапсулированными парафинами // Докл. Всеросс. НПК «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья»

Белокуроixa, 31 мая-2 июня 2006 г. - М.: ЦНИИХМ. - С. 88-91.

10. Roessner F., Rudakov O.B., Rudakova L.V. Microencapsulation of paraffin's by trialkylsiloxane // Book of Abstracts Intern. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Krasnodar, 25-29 sept. 2006. - P. 51.

Roessner Frank - Prof. Dr. Dr. h.c. Chemical Technology II Institute of Pure and Applied Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oldenburg.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgsu.vrn.ru; тел.: (473) 2711617.

Альбинская Юлия Сергеевна – аспирантка, ведущий инженер кафедры физики и химии Воронежского государственно-архитектурного университета. E-mail: usa@vgsu.vrn.ru; тел.: (473) 2369350.

Иванова Екатерина Алексеевна – аспирантка Воронежского государственно-архитектурного университета.

Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций.

УДК 691

П.В. Воронов, А.Н. Бобрышев, Н.Н. Туманова, В.Т. Ерофеев, П.А. Зубарев

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ УСАДКИ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

В работе рассматриваются усадочные процессы, проявляющиеся при формировании изделий из композиционных материалов, и их влияние на физико-химические показатели композитов. Показаны роль явлений миграции и испарения растворителя, наполнителей и заполнителей в проявлениях усадки.

Ключевые слова: *усадка, композиционный материал, трещинообразование, показатель фрактальности.*

Введение. Кинетические процессы имеют большое значение в материаловедении, поскольку определяют стадии и длительность структурообразования, влияющие на конечное состояние материалов и изделий. В практике эксплуатации они проявляются в виде ползучести, релаксации, усадки, набухания, коррозии и т.п. Тем не менее, как технологические, так и эксплуатационные параметры определяются состоянием структуры изучаемого материала. Как правило, технические материалы являются гетерогенными системами и включают несколько фаз, разделенных выраженной границей раздела. В этой связи следует выделить два характерных подхода к изучению кинетических процессов [1, 2].

Теоретическая часть. При реализации первого из них зарождающаяся фаза возникает в виде отдельных не связанных между собой пространственных включений новообразований беспорядочно распределенных в исходной матричной среде. Здесь эффективно рассмотрение новой фазы с позиции кластерных представлений. В данной ситуации протяженность кластеров новой фазы оценивается их средним размером. Очевидно, что такой подход результативен при изучении кинетики роста надмолекулярных образований, которые определяют массовый выход изучаемой фазы. В процессе роста новообразований происходит их коалесценция, вплоть до возникновения пространственной связности, с проявлением перколяционных эффектов. В дальнейшем новая фаза распространяется на весь представительский объем. При этом наблюдается затухание процесса, а фазовый переход заканчивается.

Второй подход отличается тем, что изучаемый параметр (например, модуль упругости, прочность) начинает проявляться лишь при условии перколяции новой фазы, когда возникает ее пространственная связность по всему объему системы. Продолжающийся рост новой фазы сопровождается увеличением (уменьшением) параметра. В дальнейшем происходит инверсия топологической ситуации, когда исходная матричная среда, являющаяся изначально протяженной фазой, переходит в состояние изолированных, не связанных между собой кластерных включений, которые с течением времени полностью трансформируются в новую фазу. При этом изучаемый параметр увеличивается по затухающей кривой, приближаясь к своему асимптотическому значению, которое по существу является результирующим показателем свойства получаемого материала. Такой подход широко используется в оценке физико-механических свойств материалов в процессе их формирования (при кристаллизации, гидратации, полимеризации).

Два отмеченных подхода в изучении кинетических процессов выделены не случайно.

По существу каждый из них непосредственно связан со структурно-фазовым переходом. Такой переход категоризируется как критическое явление, обусловленное возникновением структурной связности новой фазы по всему объему системы.

Усадочные процессы проявляются при формировании изделий из ПКМ, и оказывают непосредственное влияние как на внешний вид и форму изделий, так и на физико-механические показатели композитов. Преимущественно усадка обусловлена миграцией и испарением растворителя. При этом происходит рост внутренних напряжений и последующее растрескивание материала. В целом, усадочные процессы оказывают негативное влияние на качественные показатели изделий и поэтому их изучению уделяют особое внимание.

Усадка является самопроизвольным процессом, развивающимся во времени. В этой связи кинетика усадки весьма информативна в исследовании природы процесса формирования ПКМ. Испарение растворителя приводит к появлению свободного объёма, что сопровождается уменьшением линейных размеров, повышением уровня внутренних напряжений, растрескиванием и связанным с этим искажением исходной формы изделий. Модель линейной усадки проиллюстрирована на рис. 1.

Усадка непосредственно связана с состоянием жёсткого структурного каркаса композита. Снижение усадочных деформаций обеспечивается введением в ПКМ наполнителей и заполнителей, что увеличивает количество связей в структурном каркасе и повышает его жёсткость. Кроме того, в наполненных композитах происходит трансформирование матричного материала в плёночное состояние. Известно, что плёночная матрица менее подвержена усадке, поскольку в ней отсутствует естественный признак усадки – признак массивности матрицы. В начальный период усадки скорость ее проявления максимальна. При этом максимален и объём ПКМ, не затронутый усадочными процессами. В последующем, локальные усадочные объёмы разрастаются, коалесцируют между собой и в результате захватывают весь объём композита. В данной ситуации скорость усадки падает до нуля, а абсолютная величина линейной усадки стабилизируется на своём асимптотическом значении Δ_m .

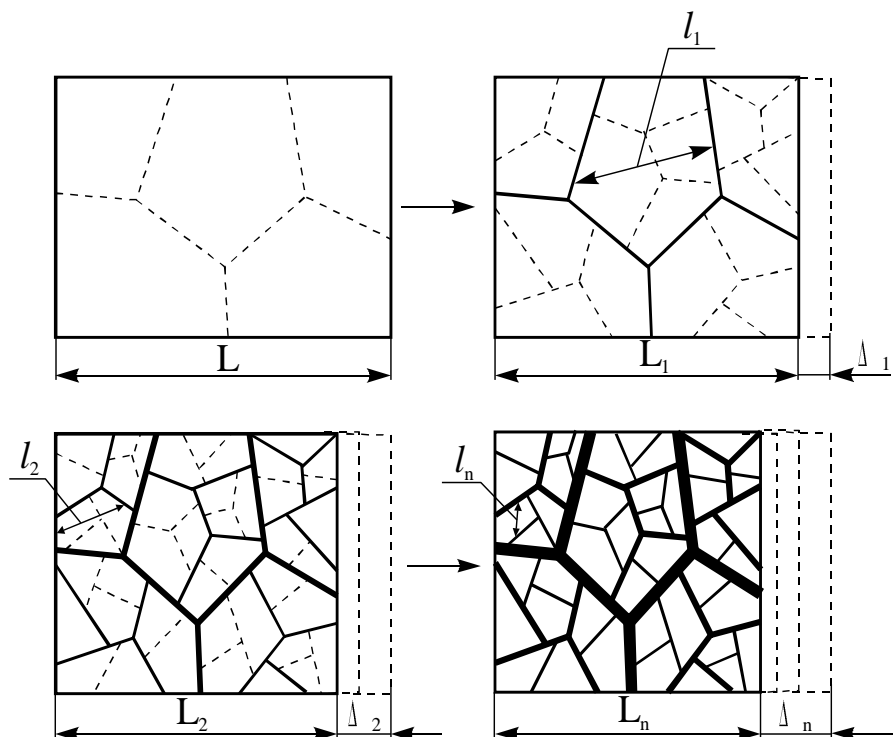


Рис. 1. Модель линейной усадки композита (Δ – линейная усадка).

В подобной интерпретации просматривается явная аналогия кинетики усадки с процессом кинетики роста модуля упругости (прочности) композита при твердении. Здесь для процесса усадки характерным структурным размером является размер объёма композита, не затронутого усадочными деформациями и пропорциональному скорости усадки, отвечающим условию (1)

$$dx/dt = k(\Delta_m - x)l_i, \quad (1)$$

где k – постоянная величина, l_i – характерный структурный относительный размер композитной системы, являющийся геометрическим показателем, выраженным через размерность системы и зависящий от аргументного параметра.

В этой связи зависимость (1) принимает вид

$$d\Delta/dt = k_d(\Delta_m - \Delta)l_i.$$

В процессе усадки наблюдается сопутствующее трещинообразование. В результате образуется иерархическая сеть трещин с выраженной автомодельностью. Трещины, возникающие в начальный период, имеют наибольшее раскрытие и образуют сеть с наибольшими ячейками l_i . В дальнейшем формируются более мелкие трещины с меньшим раскрытием (см. рис. 1). Итоговая топология проявляется в виде фрактальной структуры трещиноватости.

Тогда кинетика усадки описывается зависимостью [1]

$$\Delta = \Delta_m \left(1 - e^{-it^{1-(1/D_i)}} \right), \quad (2)$$

где Δ_m – максимальная усадка, $i = k_d c_d^{1/D_i} l_i^{1-(1/D_i)}$ – постоянная величина.

Кинетика усадки проверялась по экспериментальным данным для полиэфирного, фурафурацетонного и эпоксидного композитов (рис. 2).

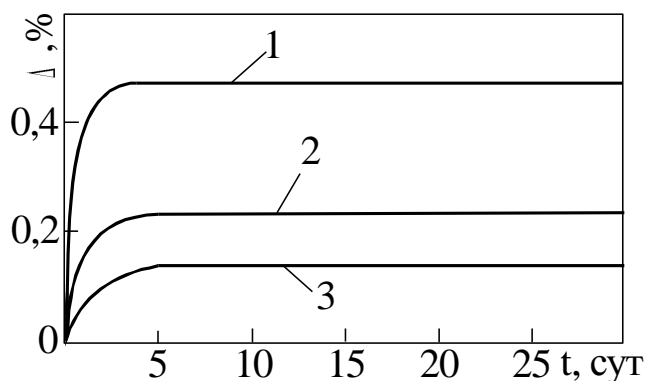


Рис. 2. Кинетика усадки полимерных композитов 1 – полиэфирного (ПН-1, наполнитель – керамзит); 2 – ФАМ, наполнитель – молотый кварцевый песок; 3 – эпоксидного (смола ЭД-20, наполнитель – молотый гранит)

Показатель n , характеризующий размерность структуры, оказывающей преимущественное влияние на процессы усадки, определялся по результатам линейного регрессионного анализа, из уравнения $\ln \ln z = -\ln i - n \ln t$, где $z = (\Delta_m - \Delta) / \Delta_m$

новая переменная. Регрессионный анализ показал, что для всех исследованных ПКМ показатель n изменялся в интервале (0,65-0,75). Соответствующая найденному показателю внешняя (хаусдорфова) размерность, ответственной за усадку структуры в среднем составляет $D_e \approx 2,4$ и отвечает фрактальной размерности полидисперсного структурного каркаса из частиц наполнителя и плёночной фазы матрицы.

Список литературы

1. Воронов П.В., Туманова Н.Н., Бобрышев А.Н., Лахно А.В. Динамика и кинетика изменения свойств композитных материалов. - Пенза: ПГУАС, 2009. - 128 с.

2. Бобрышев А.Н., Головинский П.А., Перцев В.Т. Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. - 2010. - 196 с.

Воронов Павел Владимирович – аспирант кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Бобрышев Анатолий Николаевич – д.т.н., профессор кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Туманова Наталья Николаевна – к.т.н., доцент кафедры математики Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Ерофеев Владимир Тимофеевич – д.т.н., профессор кафедры строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета.

Зубарев Павел Александрович – аспирант кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Г.В. Славинская, М.А. Малявин, М.С. Евдокимова, В.В. Свиридов

СВОБОДНЫЙ СРЕДНИЙ МОЛЯРНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРАХ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Приведены результаты расчета свободного среднего молярного объема в растворах электролитов, образованных катионами первой группы с анионами сферической формы

Ключевые слова: водные растворы, структура, щелочные металлы, свободный объем

Введение. Известно, что в водных растворах изменение термодинамических свойств воды в присутствии одноатомных ионов определяется двумя вкладками в изменение структуры растворителя [1]. С одной стороны, взаимодействие ионов с молекулами H_2O приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, присущей чистой воде, и сопровождается увеличением энтропии. В то же время ион-дипольные взаимодействия приводят к стабилизации структуры воды и уменьшению энтропии. Общий знак изменения энтропии ΔS_{II} , связанного с изменением структуры воды, зависит от преобладания одного из упомянутых вкладов.

Для ионов Na^+ и K^+ величина ΔS_{II} составляет $-1,3$ и $+8,2$ кДж/моль. При температуре опыта ($20...22$ °С) ионы Na^+ гидратированы положительно, ионы K^+ - отрицательно [1, 2]. С количественной стороны отрицательная гидратация характеризуется преимущественно наличием разупорядочивающего, положительная - упорядочивающего влияния иона на структуру воды. Из сказанного следует, что вблизи иона натрия наблюдается структурирование воды в растворе, в то время как вблизи иона калия - разрыхление. Возможно, разный характер влияния катионов на воду определяет диффузионные преимущества ионов калия в сравнении с ионами натрия в растворе.

Теоретические положения. Характеристикой структуры раствора, от которой зависит подвижность ионов, по мнению авторов [3], является величина γ - доля свободных пустот в структуре раствора. Идею заполнения пустот в ажурном каркасе воды свободными молекулами H_2O выдвинул Самойлов О.Я. еще в 1946 г [2]. Позднее эта модель была рассмотрена Форшлингом [4], который установил степень заполнения пустот равной 16 % при 273 К. По данным Крестова Г.А. она составляет 31,7 % при 293 К [1]. По расчетам Лященко А.К. в интервале температур 283-333 К в чистой воде и свободной воде раствора электролита степень заполнения пустот молекулами H_2O примерно одинакова и укладывается в диапазон $\gamma=0,2-0,3$ [5]. В результате рентгеновских исследований Андриановой и Фишером [6] получены близкие (0,15-0,33) значения γ при 273-353 К. Из этих данных следует, что до 30 % полостей в структуре свободной воды раствора вакантны.

Вопрос заполнения пустот в ажурном каркасе воды не только молекулами H_2O , но и другими растворенными частицами, обсуждали и развивали применительно к неэлектролитам и электролитам многие исследователи [5-8]. Авторы статьи [3] считают, что чистая вода по сравнению с растворами имеет более ажурную структуру. К этому выводу они пришли на основании того, что внешние воздействия, например, наличие твердой фазы, искажает структуру прилегающих областей раствора и изменяет долю свободных пустот в сторону увеличения. Так как вода обладает наиболее ажурной конструкцией, то, по мнению [3], в растворах априори пустот должно быть меньше, чем в чистой воде.

Это чрезвычайно важное обстоятельство, так как для перехода иона из кристалла в

раствор необходимо свободное место в его структуре. Высказанная в [3] мысль о наиболее ажурной структуре воды и роли полостей в растворах электролитов нами проверена на примере растворов соединений щелочных металлов. При этом мы исходили из следующих соображений.

Согласно современным представлениям, льдоподобная структура воды является той матрицей, на которой в растворе разворачиваются все межчастичные взаимодействия [2]. При этом образованный сеткой водородных связей каркас остается достаточно устойчивым. Ионы, а также сформировавшиеся аквачастицы, встраиваются в водную матрицу и становятся элементами единой структуры.

Объем свободного пространства (v_f) относят, как правило, к одной молекуле вещества или кинетической единице. Однако по величине v_f трудно судить, например, о структурной организации системы, особенно если она многокомпонентна. В данном аспекте более информативен, на наш взгляд, свободный объем, приходящийся не на частицу, а на один моль вещества – V_f , см³/моль.

По мнению ряда авторов [9], свойства растворов сильных электролитов до определенного предела можно рассматривать как свойства воды, структура которой искажена ионами. Опираясь на данный постулат, нами в данном случае сопоставлено одно из свойств - свободный средний мольный объем воды V_f^o и раствора V_f [10-11].

Величина V_f – это разность между объемом раствора V_p (см³) и объемом всех находящихся в нем частиц v_Σ (см³), отнесенная к общему содержанию компонентов (C_Σ , моль):

$$V_f = \left(V_p - v_\Sigma \right) / C_\Sigma \quad (1)$$

Для расчета величины V_f удобно исходить из объема раствора $V_p = 1000$ см³:

$$V_f = \left[1000 - \left(C_{расм} v_{расм} + \sum_{i=1}^m C_i v_i \right) \right] / C_\Sigma, \quad (2)$$

где $C_i, C_{расм}$ – содержание (моль), а $v_i, v_{расм}$ – геометрический объем частиц растворенного вещества и молекул растворителя, см³/моль.

$$V_f = \frac{1000 - 10d \left[\frac{c_i}{M_i} \cdot v_i + \frac{(100 - c_i)}{M_{расм}} \cdot v_{расм} \right]}{10d \left[\frac{c_i}{M_i} + \frac{100 - c_i}{M_{расм}} \right]} \quad (3)$$

Геометрический объем (см³/моль) ионов растворенного вещества:

$$v_i = \frac{4}{3} \pi \left(r_k^3 + r_a^3 \right) N_A, \text{ а растворителя: } v_{расм} = \frac{4}{3} \pi r_{расм}^3 N_A,$$

где $r_k, r_a, v_{расм}$ – радиусы катиона и аниона растворенного вещества и молекул растворителя, см; N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$).

Значение V_f^o воды зависит от температуры и степени заполнения пустот молекулами H₂O. В интервале температур 273-373 К величина V_f^o изменяется в интервале

11,37-12,16 см³/моль. Объем молекул воды ($r_{H_2O} = 1,38 \cdot 10^{-8}$ см) в одном ее моле постоянен: $v_{H_2O} = 6,63$ см³/моль.

Для расчета V_f водных растворов в результате подстановки в уравнение (2) значений $v_{расм} = v_{H_2O} = 6,63$ см³/моль и $M_{расм} = M_{H_2O} = 18,00$ г/моль получено выражение (4):

$$V_f = \frac{1000 - \left[\frac{10dc_i}{M_i} \cdot v_i + 3,683d(100 - c_i) \right]}{\frac{10dc_i}{M_i} + 0,555d(100 - c_i)} \quad (4)$$

В жидкой фазе большая часть объема занята составляющими ее молекулами и свободный объем $V_f^o < V$ жидкости.

Обсуждение результатов. Изотермы свободного среднего молярного объема растворов солей щелочных металлов при 281 К нелинейны во всем интервале концентраций.

На рис. 1 показана зависимость свободного среднего молярного объема фторидов щелочных металлов. Объем пустот в воде равен 11,73 см³/моль. Если свободного объема стало меньше, значит, пустоты заняты ионами.

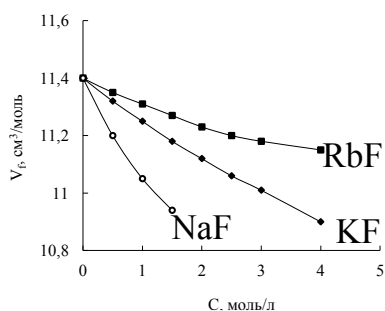


Рис. 1. Зависимость свободного среднего молярного объема в растворах фторидов щелочных металлов

Это вполне возможно, так как радиус ионов меньше радиуса полости (0,156 нм): фтор - 0,133 нм, рубидий - 0,147 нм, калий - 0,133 нм. Видно, что происходит уплотнение структуры системы.

На рис. 2 также показано уплотнение структуры в растворах галогенидов лития - то есть объем пустот, приходящийся на один моль вещества в системе с учетом количества моль воды, уменьшается. Причем это, даже несмотря на то, что анионы не могут уместиться в полостях, так как их радиус больше радиуса полости: хлорид-ион - 0,181; бромид-ион - 0,196; йодид-ион - 0,22 нм.

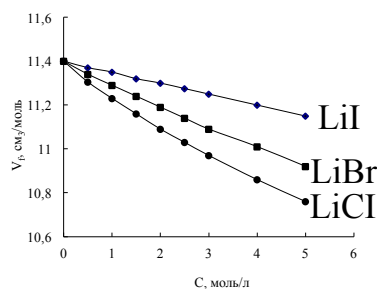


Рис. 2. Зависимость свободного среднего молярного объема в растворах галогидных солей лития

То есть, свободный средний молярный объем уменьшается, если хотя бы один ион входит в полости, как например, в данных солях, катион лития.

На рис. 3 показано влияние солей цезия на состояние воды в растворах разных концентраций. Видно, что свободного объема становится больше, то есть происходит разрыхление структуры воды. Значит, полости при растворении солей цезия не заполнены.

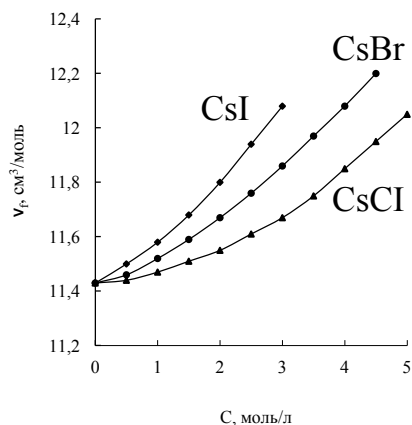


Рис. 3. Увеличение свободного среднего молярного объема при растворении галогенидов солей цезия в воде

Приведенные данные опровергают утверждения авторов [3], которые считают, что растворенные вещества уменьшают степень ажурности структуры воды.

Это подтверждают также данные рис. 4: при растворении йодистых солей щелочных металлов может происходить как уплотнение, так и разрыхление структуры – все зависит от типа катиона.

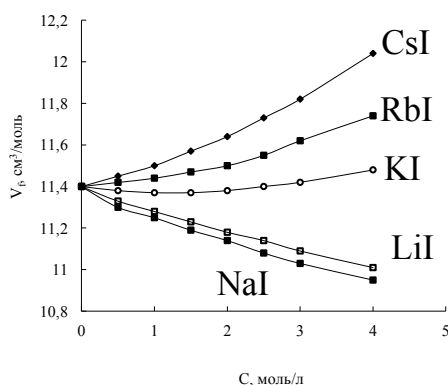


Рис. 4. Зависимость свободного молярного объема в водных растворах йодистых солей щелочных металлов

Причем уплотнение структуры растворов иодидов металлов имеет место в солях натрия и лития, и разрыхление – в растворах солей калия (при $c > 3$ моль/л), рубидия и цезия – во все интервале концентраций.

Таким образом, растворенные соли могут как уплотнять, так и разрыхлять структуру воды. Все зависит от способа встраивания ионов в сетку водородных связей воды. Следует отметить также, что в растворах солей натрия значения $V_f < V_f^o$ (рис. 5), но $V_f > V_f^o$ в растворах солей калия, кроме раствора KCl (рис. 6). Значения V_f уменьшаются в ряду катионов $Rb^+ > K^+ > Na^+$. Кроме того, величина V_f уменьшается с ростом концентрации электролита.

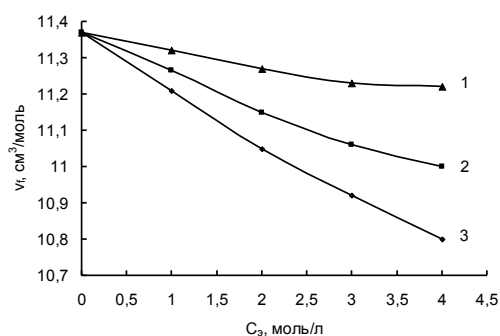


Рис. 5. Зависимость свободного среднего молярного объема в растворах солей натрия от концентрации:

1 – NaI; 2 – NaBr; 3 - NaCl

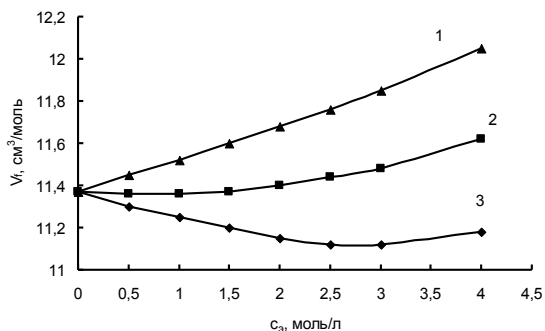


Рис. 6. Зависимость свободного среднего молярного объема от концентрации растворов солей калия:

1 – KI; 2 – KBr; 3 - KCl

Особо заметим, что свободный средний молярный объем в растворах калиевых солей всегда больше, чем в растворах солей натрия, как и в растворах гидроксидов NaOH и KOH (рис. 7).

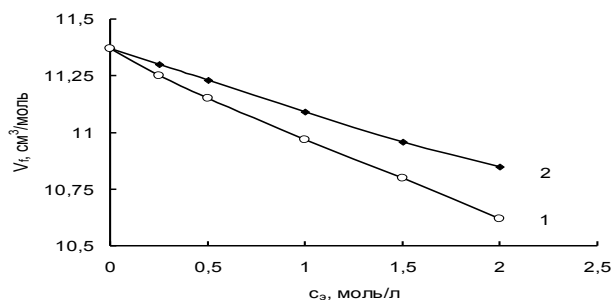


Рис. 7. Зависимость свободного среднего молярного объема от концентрации в растворах NaOH (1) и KOH (2)

Таким образом, оказалось, что в растворах 1:1 электролитов объем свободного пространства может быть меньше, чем в чистой воде. Выявленные нами закономерности могут быть объяснены с позиций модели растворов по типу структур внедрения и замещения, в соответствии с которой ионы или молекулы вещества при растворении могут занимать полости в ажурном тетраэдрическом каркасе воды или вытеснять некоторую часть молекул H₂O в свободную воду и занимать места в каркасном положении [2, 8, 9]. При этом величина среднего молярного объема V_M определяется способом размещения ионов в льдоподобной структуре водного каркаса [6, 10] и аппроксимируется уравнением [8]:

$$V_M = (1-N)V + (a + b\gamma)V_1N, \quad (5)$$

где N – молярная доля электролита; V₁ – молярный объем воды; a – число мест, занятых внедряющейся молекулой в узлах, b – то же, но в пустотах каркаса воды; γ – доля заполнения полостей молекулами H₂O в свободной воде раствора и растворителя при данных p и T. Так как с ростом концентрации вещества количество занятых полостей увеличивается, общий свободный объем в структуре данных систем уменьшается.

При переходе от Rb^+ к Na^+ снижение величины V_f – следствие возрастания степени заполнения (γ) ионами металлов полостей в льдоподобной структуре воды. При расположении частиц в пустотах, например, в растворах NaCl, происходит уплотнение структуры системы, что должно затруднять диффузию ионов.

Характер размещения ионов в пустотах или замещение молекул воды в каркасе ее структуры можно выявить не только по способу, предложенному в [5, 8], где в своих выводах основываются на чисто геометрических построениях, не учитывающих никаких взаимодействий и изменений в системе.

Считаем необходимым акцентировать внимание на том, что в растворе присутствуют минимум два компонента - растворитель и растворенное вещество. При обсуждении любых свойств растворов в многочисленных источниках литературы фигурирует концентрация только одного из них - растворенного вещества. При этом концентрация растворителя в системе упоминается редко. Напомним, что в нормальных условиях (298,5 К) концентрация H_2O в воде $C_w^0 = 55,3928$ моль·л⁻¹.

Выявить характер зависимости доли ионов в каркасе от концентрации электролита можно с помощью предлагаемого нами показателя - концентрации воды в растворе - C_w^p . Для этого следует сравнить ее величину с концентрацией воды в чистой воде (C_w^0).

Если ион располагается в положении каркаса и вытесняет из его узлов молекулы H_2O , то воды в растворе должно стать меньше, чем было в чистой воде до растворения в ней электролита. В этом случае выполнится неравенство: $C_w^p < C_w^0$. Если ионы оккупировали свободные полости структуры, то количества воды в растворе и таком же объеме чистой воды должны быть примерно равными, то есть $C_w^p \sim C_w^0$. Зависимость концентрации воды в растворах щелочей от их содержания представлена на рис. 8.

В соответствии с рис. 8 из положения кривых $C_w^p = f(C_s)$ следует, что в растворах KOH воды меньше, чем в растворах NaOH. Это значит, что в присутствии KOH больше вакантных полостей, в которых могут разместиться другие ионы, и их число возрастает с концентрацией KOH.

Отметим, что с ростом концентрации количество воды в растворах NaOH увеличивается, в то время как в растворах KOH - уменьшается. Это можно объяснить тем, что в первом случае оба иона размещаются в полостях ажурной сетки воды, к тому же свой вклад в уплотнение воды вносит электрострикция молекул H_2O в поле положительно гидратированных ионов натрия. Во втором случае часть ионов калия размещается в каркасном положении, вытесняя молекулы воды. При его отрицательной гидратации и данном способе встраивания в систему количество воды в растворе KOH уменьшается.

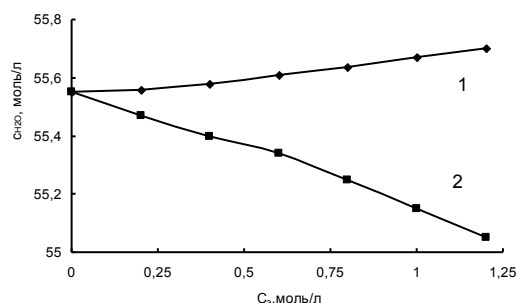


Рис. 8. Зависимость содержания воды в растворах NaOH (1) и KOH (2) от их концентрации

Очевидно, объем свободного пространства в растворах электролитов с примерно равновеликими ионами зависит также и от общей концентрации компонентов в системе, то есть от содержания электролита и воды (C_Σ).

В растворах NaOH общая концентрация вещества выше, чем в растворах KOH (рис. 8). Это значит, что в равных объемах этих электролитов в растворах едкого натра

содержится больше частиц, что априори предполагает меньшее количество вакансий для размещения других ионов.

Выводы

1. Для оценки объема вакантных пустот, о которых сказано в [3], нами использован показатель V_f – свободный объем, приходящийся в среднем на один моль вещества в системе; кроме того концентрация воды (C_w^p) в растворе, а также общая концентрация частиц (C_Σ). Растворы галогенидов щелочных металлов могут образовывать растворы внедрения, если ионы меньше размера вакантных пустот в структуре воды. Если они больше размера полостей, то образуют растворы замещения, при этом происходит уплотнение структуры системы.

2. В растворах солей лития и натрия свободный средний объем меньше, чем таковой в растворах солей калия, рубидия и цезия во всем интервале концентраций.

3. В растворах солей лития и натрия V_f меньше, чем в чистой воде, а соли калия, рубидия и цезия делают структуру воды более ажурной: $V_f \rightarrow V_f^0$ воды.

Список литературы

1. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах - Л.: Химия, 1973. - 304 с.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / М: Изд-во АН СССР, 1957. - 182 с.
3. Яшкичев В.Н., Дергачев Ю.М. Ионный обмен в рамках коллективного движения молекул воды // Журн. физ. химии. - 1990. - Т. 64, № 5. - С. 1294-1298.
4. Forsling E. // Acta Politech. - 1952. - №. 5. - P. 9.
5. Лященко А.К. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора // Журн. структур. химии. - 1968. - Т. 9, № 3. - С. 760-768.
6. Фишер И.Э. О степени заполнения пустот в квазикристаллической структуре воды / И.Э. Фишер // Журн. структур. химии. - 1966. - Т. 7, № 3. - С. 337-341.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
8. Маленков Г.Г. Геометрические аспекты явления стабилизации структуры воды молекулами неэлектролитов / Г.Г. Маленков // Журн. структур. химии. - 1966. - Т. 7, № 3. - С. 331-336.
9. Мищенко К.П., Н.П. Дымарчук. К вопросу о состоянии воды в растворах сильных электролитов // Журн. структур. химии. - 1962. - Т. 3, № 4. - С. 411-413.
10. Славинская Г.В. Моделирование структуры водных растворов фтористых соединений // Журн. физ. химии. - 2001. - Т. 75, № 9. - С. 1600-1605.
11. Славинская Г.В. Плотность и относительное сжатие воды в растворах хлоридов щелочных металлов // Журн. физ. химии. - 2001. - Т. 75, № 4. - С. 652-655.

Славинская Галина Владимировна – д.х.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@rambler.ru; Тел.: (473) 2369350.

Малявин Михаил Анатольевич – студент 5-го курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, факультет инженерных сетей и сооружений.

Евдокимова Мария Сергеевна – студентка 5-го курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, факультет инженерных сетей и сооружений.

Свиридов Виктор Васильевич – студент 3-го курса Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, факультет инженерных сетей и сооружений.

УДК 666.973.6

Л.В. Моргун, П.В. Смирнова, В.Н. Моргун, К.И. Костыленко, О.В. Пушенко

ВОЗДУХОВОВЛЕЧЕНИЕ В ПЕНОСМЕСИ, КАК ФУНКЦИЯ РАСТВОРИМОСТИ ПАВ В ВОДЕ

Выполнен анализ особенностей массопереноса в пенобетонных смесях в период начального структурообразования. Показано, что между растворимостью ПАВ, воздухововлечением и агрегативной устойчивостью смесей существует корреляционная связь.

Ключевые слова: *фибropенoбетон, структурoобразование, пoверхнoстнo-активнoе вeщeствo (ПАВ), агрегативная устойчивoсть фибropенoбетоннoй смeси, мeжпoрoвые пeрeгoрoдки.*

Введение. Обеспечение заданных свойств пенобетонов является весьма сложной технологической задачей потому, что жизненный цикл формирования пеноструктур и сохранения их положительных свойств во времени требует учета большого числа физических и химических факторов, оказывающих влияние на процессы массопереноса [1, 3, 5]. В свою очередь, особенности массопереноса в дисперсных системах, на этапе раннего формирования структур, регулируются величиной поверхностной энергии, проявляемой дисперсными частицами [3, 8].

Энергетический уровень связи в многофазных системах зависит от:

- дисперсности частиц;
- их формы;
- скорости и видов взаимодействий частиц дисперсной фазы друг с другом и с дисперсионной средой.

Теоретическая часть. Пенобетонные смеси относятся к многофазным системам, в которых дисперсионной средой является водный раствор ПАВ, а дисперсной фазой – твёрдые частицы (цемента и заполнителя) и газовые включения внутри пенных пленок [5]. В таких смесях суммарная удельная поверхность газовой фазы соизмерима с удельной поверхностью твердой и по данным [2] составляет примерно $(0,7-0,6) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ бетонной смеси. Жидкая фаза в пенобетонных смесях представлена водой и растворенным в ней поверхностно-активным веществом (ПАВ). Все молекулы ПАВ распределены в объеме пенобетонной смеси неравномерно. Они располагаются в водных пленках вокруг газовых включений [5, 9] и в межчастичной воде. Вода затворения в начальный период структурообразования пенобетонных смесей располагается на поверхности частиц твердой фазы, в плёнках ПАВ и межчастичном пространстве. Концентрации ПАВ в пленках и в объёме жидкой фазы существенно различны, однако между ними существует подвижное соответствие [1, 4, 6].

В зависимости от соотношений между удельной поверхностью дисперсной фазы и размером частиц её составляющих, различают 4 типа дисперсий:

- 1) молекулярно-дисперсные;
- 2) коллоидные;
- 3) микрогетерогенные;
- 4) грубодисперсные.

Совместное рассмотрение зависимости (рис. 1) и геометрических размеров дисперсных частиц пенобетонных смесей показывает, что в период перемешивания сырьевых компонентов пеносмеси представляют собой сложные дисперсии, включающие

все перечисленные выше составляющие (от молекулярно-дисперсных до грубодисперсных). Известно, что мелкие частицы дисперсной фазы (коллоидного и микрогетерогенного размеров) обладают такой величиной поверхностной энергии, которая позволяет им не починаться действию гравитационных сил и сразу после завершения перемешивания формировать фрактальные кластеры [2, 5, 11].

Анализ поэтапного развития структуры пенобетонных смесей в период вовлечения дисперсной газовой фазы показывает, что процесс перемешивания компонентов в бетоносмесителе предопределяет направленное энергетическое воздействие на обводненную дисперсную систему. Все её сырьевые компоненты при этом движутся с разной скоростью. Различие скоростей движения частиц потока управляет напряжениями растяжения в жидкой фазе, и равновесной концентрацией поверхностно-активных веществ (далее по тексту ПАВ) в соответствующем элементарном объёме смеси. Перемешивание компонентов приводит к появлению градиента концентрации ПАВ в направлении газовой составляющей [4, 6, 10] и захвату порций воздуха гидрофобными фрагментами молекул ПАВ. В такой системе концентрация ПАВ в объёме жидкой фазы будет снижаться по мере насыщения дисперсной газовой фазой. Переход ПАВ из объёма жидкой фазы на границу раздела «газ-жидкость» влечет за собой изменение формы связи воды в рассматриваемой дисперсной системе.

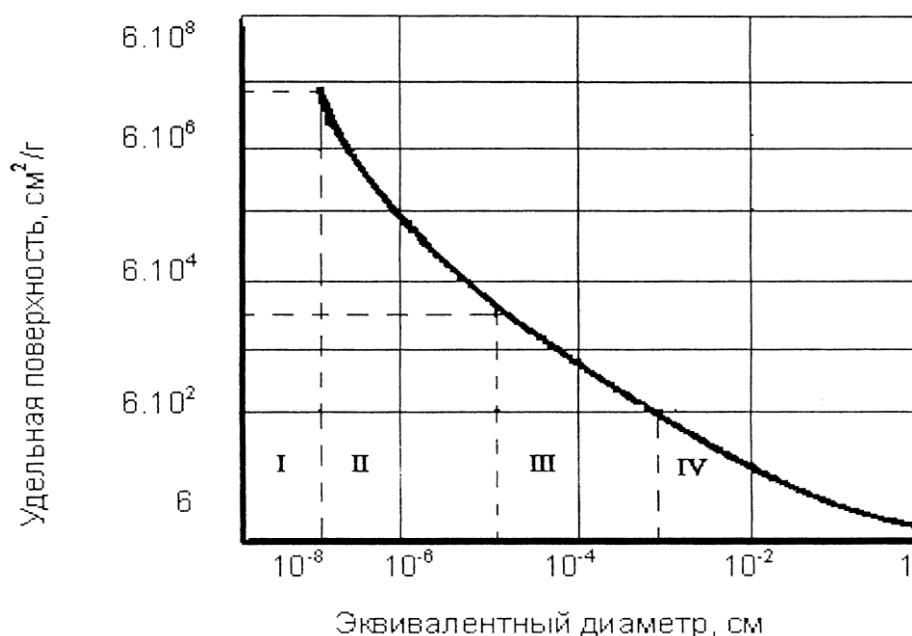


Рис. 1. Влияние размера частиц дисперсной фазы на их удельную поверхность [3]

Вода физически связывается теми ПАВ, которые захватили порции воздуха и оказались способными вовлечь его внутрь цементно-песчаной суспензии. В результате протекания этого процесса количество свободной воды в структуре пенобетонной смеси уменьшается и между обводненными частицами твердой фазы возрастают силы капиллярного сцепления. Иллюстрацией роста этих сил между дисперсными частицами пеносмесей в результате воздухововлечения является зависимость, установленная В.Т. Перцевым. Из неё следует, что по мере насыщения пенобетонной смеси газовой фазой растет величина мощности, потребляемой электродвигателем. Полагаем, что стабилизация потребляемой мощности при изготовлении пенобетонных смесей возможна в следующих двух случаях:

1) в ходе воздухововлечения исчерпаны запасы воды, способные участвовать в формировании пенных пленок;

2) достигнуто соответствие между количеством ПАВ в пенных пленках и растворенных в воде затворения.

Экспериментальная часть. Гипотезу о переводе части жидкой фазы в физически связанное состояние в процессе насыщения бетонных смесей газовой фазой подтверждают и результаты следующего эксперимента. Было изготовлено 2 одинаковых по рецептуре замеса бетонных смесей. Гомогенизацию смеси №1 осуществляли осторожно, стараясь минимизировать воздухововлечение. Смесь №2 готовили в турбулентном смесителе при скорости рабочего органа 80 с^{-1} . Контроль пластической прочности показал, что смесь, содержащая незначительное количество дисперсной газовой фазы, обладала сопротивлением проникновению конуса величиной в 21,4 Па. Пенобетонная смесь имела начальную пластическую прочность 36,7 Па. Изменение прочности, отражающее динамику сил капиллярного сцепления между дисперсными частицами за счет физического связывания воды в пенных пленках, составило 71,5 %. Затем каждую смесь уложили в прозрачный полимерный цилиндр высотой 400 мм. Расслоение бетонной смеси с низким содержанием газовой фазы произошло в течение 18 минут. Воздухонасыщенная пенобетонная смесь отвердела не расслоившись. Отсюда следует, что дисперсные системы, в составе которых, большая часть ПАВ располагается на поверхностях раздела "газ-жидкость", будучи термодинамически неравновесными, оказываются способными к достижению седиментационной (агрегативной) устойчивости в результате вовлечения дисперсной газовой фазы.

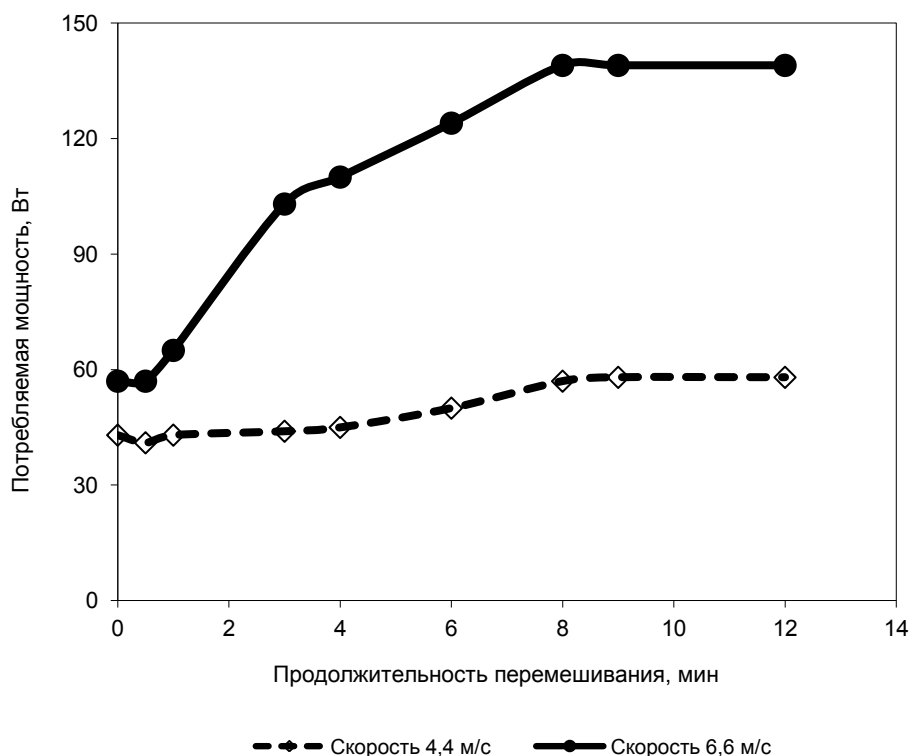


Рис. 2. Влияние воздухововлечения на величину мощности, потребляемой бетоносмесителем [1]

Важнейшей проблемой технологии пенобетонов является способность приготовленных смесей удерживать вовлеченную при перемешивании дисперсную газовую фазу до момента завершения фазового перехода из вязко-пластичного состояния в упругое. На этапе преобладания вязких связей между частицами твердой фазы сохранение газовой внутри жидких пленок ПАВ возможно только в том случае, если пленки обладают свойством упругости [6, 7]. Для этого рассмотрим развитие процессов массопереноса в структуре

пенобетонных смесей после завершения перемешивания для того, чтобы установить иерархию и перечень факторов, влияющих на меру дефектности затвердевшего материала.

После укладки пенобетонных смесей в формы начинается этап формирования структуры пенобетонов, который развивается внутри межпленочного пространства и характеризуется перемещением дисперсных частиц твердой фазы друг к другу под действием:

- поверхностных и гравитационных сил;
- химического взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой.

В зависимости от формы дисперсных частиц, составляющих межпоровую перегородку и толщин водных пленок на их поверхности, скорость формирования кластеров и их плотность будут различными [5, 11]. Экспериментальные исследования влияния формы компонентов твердой фазы на величину пластической прочности и кинетику её изменения показали, что в равноплотных смесях при ранжированном соотношении «цемент: наполнитель»:

- начальная величина пластической прочности фибропеносмесей в 1,5-2,5 раза выше, чем у пенобетонных смесей, не содержащих дисперсной арматуры;
- динамика изменения прочности фибропенобетонных смесей отличается от пенобетонных (рис. 3).

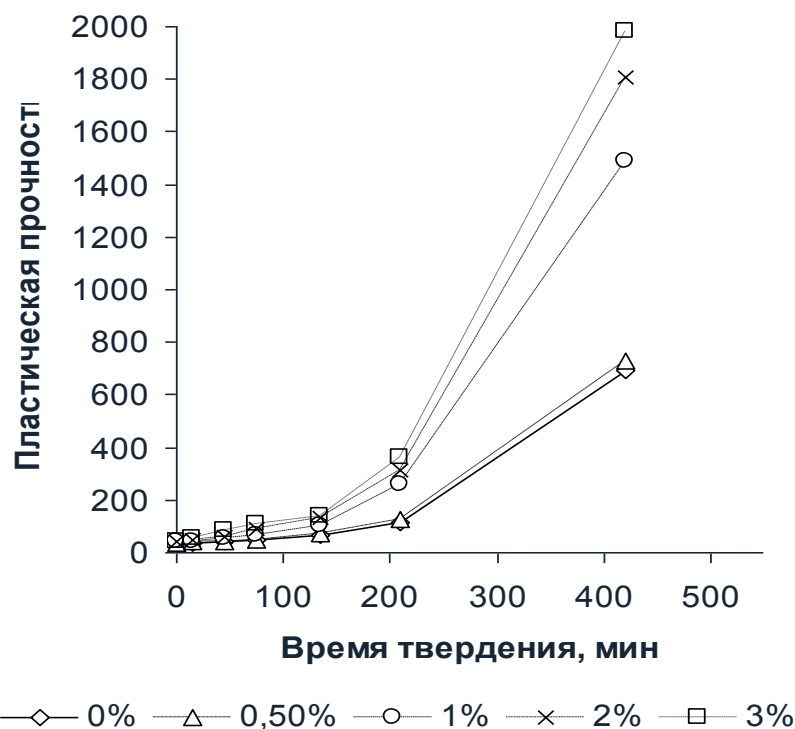


Рис. 3. Динамика пластической прочности равноплотных фибро- и пенобетонных смесей (в % указано количество фибры)

Одновременно с агрегацией дисперсных частиц в кластеры в пенобетонной смеси протекает химическая (гидролиз) и адсорбционная диспергации клинкерных минералов цементного вяжущего, в которых с течением времени за счет гидратации вязкие связи между компонентами заменяются упругими, либо упруго пластическими. Таким образом, рассматриваемая дисперсная система является перколяционной средой, в которой с течением времени за счет химического взаимодействия клинкерных минералов с водой растет прочность сцепления между дисперсными частицами. Важнейшей особенностью, присущей перколяции, является **связность**. Поскольку связность обнаруживает качественное изменение при конкретном значении некоторого параметра, который можно менять

непрерывно, то переход из состояния, не содержащего соединяющий кластер, в состояние с одним соединяющим кластером представляет собой фазовый переход, т.е. бетонная смесь с течением времени превращается в бетон.

Чтобы пеносмеси были способны удерживать газовую фазу в течение времени, достаточного для фазового перехода, необходимо жидким кристаллам пленок ПАВ обеспечивать прочность, превышающую силы выталкивания, возникающие под действием гравитации. Выявление причин понижения упругости пленок ПАВ, находящихся в составе пенобетонных смесей, представляет собой сложную технологическую проблему. Однако только сохранение газовой фазы внутри пенных пленок защищает межпоровые перегородки смесей от динамических воздействий перестройки структуры в ходе коалесценции и обеспечивает получение высокопрочных пенобетонов.

Анализ явлений массопереноса в свежееуложенных пенобетонных смесях показывает, что понижение упругости пенных пленок ПАВ обусловлено следующими факторами:

- в связи с диспергацией клинкерных минералов уменьшается количество свободной межчастичной воды и, следовательно, в её объеме растет концентрация ПАВ, не способных переместиться на границу «газ-жидкость»;

- по мере увеличения концентрации молекул ПАВ в межчастичной жидкости пеносмеси, усиливается взаимодействие между ними. В разбавленных растворах мицеллы ПАВ не образуются, а в концентрированных создаются условия для фазового перехода первого рода при наличии искривленной межфазной поверхности. Т.е. внутренняя энергия, энтропия, энтальпия и др. термодинамические функции в дисперсной системе должны измениться скачком. Повышение концентрации ПАВ в дисперсионной среде влечет за собой понижение упругости пенных пленок. Это переводит дисперсную систему из устойчивого в метастабильное состояние. До тех пор, пока упругость пленок достаточна для того, чтобы противостоять напряжениям, развивающимся в пеносмеси под действием гравитационных сил, пленки удерживают газовую фазу. При достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в межчастичной воде, упругость пленок изменится скачкообразно (рис. 4).

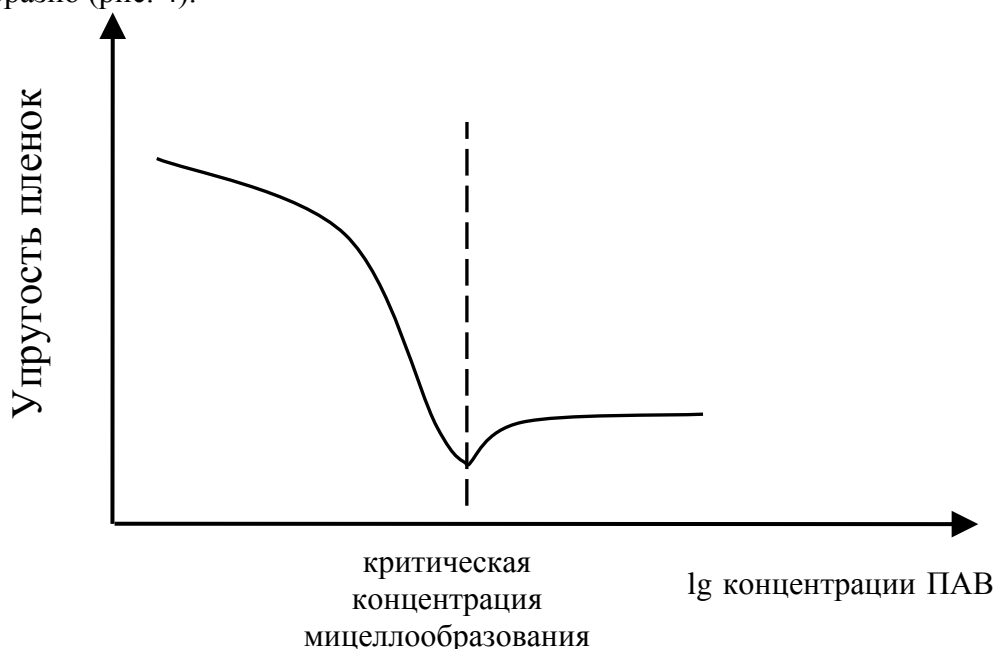


Рис. 4. Зависимость упругости пенных пленок от концентрации ПАВ в растворителе (ККМ - критическая концентрация мицеллообразования) [7]

Поскольку упругость пленок в структуре пенобетонных смесей падает по мере развития процессов гидратации цемента необходимо изыскать такие технологические

приемы, которые могли бы способствовать минимизации количества ПАВ, остающихся в межчастичной воде затворения после завершения перемешивания. Полагаем, что успешным приемом для достижения сформулированной цели может стать понижение температуры воды затворения так как растворимость ПАВ пропорциональна температуре [4, 6, 8]. В наших экспериментах варьировались температура воды затворения и продолжительность перемешивания пенобетонных смесей, содержащих разное количество дисперсной арматуры. Полученные результаты представлены в таблице 1, из которой следует, что по мере увеличения продолжительности перемешивания до 9,5 минут наблюдается падение средней плотности смесей. Установлено, что на величину плотности также влияет количество дисперсной арматуры. По мере насыщения фиброй плотность смесей понижается, что свидетельствует об улучшении газодерживающих свойств фибропенобетонных смесей по сравнению с пенобетонными.

Таблица 1

Влияние температуры воды затворения и продолжительности воздухововлечения на плотность фибро- и пеносмесей

Время перемешивания, мин	Температура воды затворения					
	+20 °С			+4 °С		
	Плотность смесей/бетонов, кг/м ³ , при содержании фибры в %					
	0	0,5	1	0	0,5	1
2	<u>1030</u>	<u>1015</u>	<u>975</u>	<u>1050</u>	<u>1030</u>	<u>1002</u>
	980	855	918	993	851	836
4,5	<u>950</u>	<u>939</u>	<u>927</u>	<u>965</u>	<u>937</u>	<u>919</u>
	784	766	745	801	754	723
6	<u>900</u>	<u>872</u>	<u>840</u>	<u>890</u>	<u>862</u>	<u>830</u>
	706	669	654	682	644	603
9,5	<u>905</u>	<u>790</u>	<u>775</u>	<u>800</u>	<u>780</u>	<u>765</u>
	660	578	566	557	532	508
12	<u>908</u>	<u>800</u>	<u>780</u>	<u>810</u>	<u>800</u>	<u>795</u>
	685	592	585	614	603	577

Выводы. Анализ соотношений между плотностью смесей и затвердевших бетонов показывает, что минимальным расслоением в ходе отвердевания обладали фибропенобетоны затворенные 4-градусной водой и перемешиваемые в течение 9,5 минут в турбулентном смесителе. Достигнутый результат позволяет утверждать, что уменьшение растворимости ПАВ при понижении температуры воды затворения является успешным технологическим приемом, обеспечивающий получение качественных пенобетонов минимальной плотности.

Список литературы

1. Управление процессами технологии, структурой и свойствами бетонов / Под ред. Е.М. Чернышева, Е.И. Шमितько. - Воронеж ГАСУ, 2002. - С 78-124.
2. Перцев В.Т., Шमितько Е.И., Головинский П.А. Роль дисперсности и влажности в процессах структурообразования дисперсно зернистых систем // Изв. вузов. Строительство. - 1998, №6. - С. 45 - 50.
3. Физико-химическая механика природных дисперсных систем // под ред. Е.Д. Щукина и др. - М.: МГУ, 1985. - 265 с.
4. Веденов А.А. Физика растворов. - М.: Наука. Главная редакция физико-

математической литературы, 1984. - 112 с.

5. Моргун Л.В., Моргун В.Н. О жидкокристаллической природе агрегативной устойчивости пенобетонных смесей // Строительные материалы. - 2006, №6. - С. 22, 23.

6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - М.: Химия, 1967. - 388 с.

7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / СПб: Химия, 1992. - 280 с.

8. Захариев М. Ексерова Д. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. - М.: Наука, 1972. - С. 234-239.

9. Моргун Л.В., Моргун В.Н., Смирнова П.В., Бацман М.О. Зависимость скорости формирования структуры пенобетонов от температуры сырьевых компонентов // Строительные материалы. - 2008, №6. - С. 50-52.

10. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки. - М.: Химия, 1990. - 432 с.

11. Гергега А.Н., Выровой В.Н. Кластеры, как структурообразующий фактор// Вестник Одесской государственной академии строительства и архитектуры. - 2006. - Вып.23. - С. 27-33.

Моргун Любовь Васильевна – д.т.н., профессор кафедры строительных материалов Ростовского ГСУ.

E-mail: konst-lvm@yandex.ru; тел.: (863) 2635310.

Смирнова Полина Васильевна – к.т.н., ст. преподаватель кафедры пожарной безопасности и защиты в чрезвычайных ситуациях, Ростовского ГСУ. E-mail: belka8800@mail.ru; тел.: (863) 2635310.

Моргун Владимир Николаевич – к.т.н., доцент кафедры инженерных дисциплин института архитектуры и искусств ЮФУ. E-mail: morgun_vlad@bk.ru; тел: (863)2632158,

Костыленко Константин Игоревич – аспирант кафедры строительных материалов Ростовского ГСУ.

E-mail: ko988@yandex.ru; тел.: (863) 2635310.

Пушенко Ольга Витальевна – аспирант кафедры строительных материалов Ростовского ГСУ.

E-mail: olya.m-01@rambler.ru; тел.: (863) 2635310.

М.С. Гаркави, С.А. Некрасова, О.К. Мельчаева, Х.-Б. Фишер, С. Новак

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ «СТАРЕНИЯ» ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

«Старение» - процесс улучшения и стабилизации свойств гипсовых вяжущих. Эффект процесса определяется его условиями - продолжительностью и относительной влажностью окружающей среды. После 7 суток «старения» при $\varphi = 0,8$ происходит наиболее существенное изменение первичной структуры гипсового камня. Это приводит к формированию при последующем твердении вяжущего термодинамически устойчивой и упорядоченной структуры искусственного камня.

Ключевые слова: Гипсовое вяжущее, условия «старения», твердение, свойства, термодинамические характеристики, гидрато- и структурообразование, модель гидратации, морфология и размер двуводрата.

Введение. В настоящее время в связи с возрастающими масштабами внедрения прогрессивных технологий, обеспечивающих сокращение топливно-энергетических и материальных ресурсов, преимущества гипсовых вяжущих становятся более значимыми и сфера их применения расширяется. При этом особенно важна стабильность качества гипсовых вяжущих, чтобы не нарушать технологический режим производства материалов и изделий на их основе.

Один из эффективных способов улучшения и стабилизации свойств - искусственное «старение» гипсовых вяжущих. Сущность этого процесса заключается в частичной гидратации вяжущих при их выдерживании при различной относительной влажности воздуха. Только при хранении материала в определенных условиях в течение необходимого срока достигается улучшение и стабилизация свойств гипсовых вяжущих.

Экспериментальная часть. Для исследований использовалось гипсовое вяжущее β -модификации марки Г4 Челябинского гипсового завода, отобранного из гипсоварочного котла по окончании процесса варки. «Старение» гипсового вяжущего осуществлялось при его хранении в эксикаторах при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 60 %, 80 % и 100 % ($\varphi = 0,6; 0,8; 1,0$) в течение 14 суток, поскольку наибольший интерес для производителей гипсовых вяжущих представляют ранние сроки «старения», чтобы не удлинять общий цикл производства.

Термодинамические характеристики процесса твердения гипсового вяжущего после хранения в различных условиях определялись на основе экспериментальных данных, полученных потенциометрическим методом [1, 2].

Как следует из данных рис. 1 процесс «старения» сопровождается уменьшением удельной поверхности вяжущего, что связано с образованием частиц двуводного гипса размером 0,9-1,1 мкм.

Как следует из приведенных данных, изменение удельной поверхности зависит от условий «старения», главным образом от относительной влажности окружающей среды. Поэтому для моделирования исследуемого процесса на предварительно очищенном предметном стекле, площадью 14 см², равномерно распределялся слой исходного гипсового вяжущего толщиной 1 мм. Эти образцы в ранее указанных условиях «старения» хранились в эксикаторах в течение 14 суток.

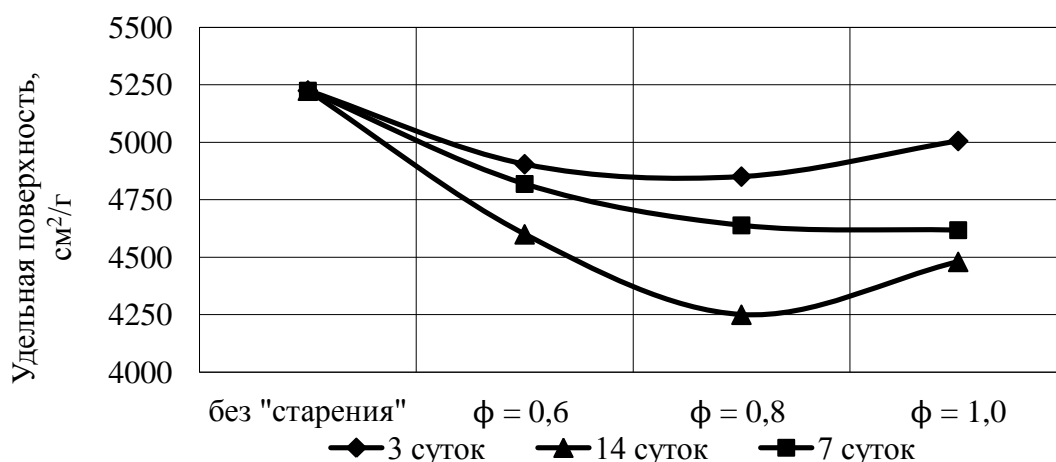


Рис. 1. Удельная поверхность гипсового вяжущего после 14 суток «старения»

При воздействии влажного воздуха происходит адсорбция паров воды на поверхности частиц исходного полуводного гипса и образование пленок жидкости (рис. 2). В условиях высокой относительной влажности ($\phi=1$) имеет место конденсация водяного пара с образованием пленки жидкости толщиной порядка 90 мкм, которая практически не изменяется в течение процесса «старения». Это свидетельствует о том, что в пленке вода находится в капельножидком состоянии (объемная вода).

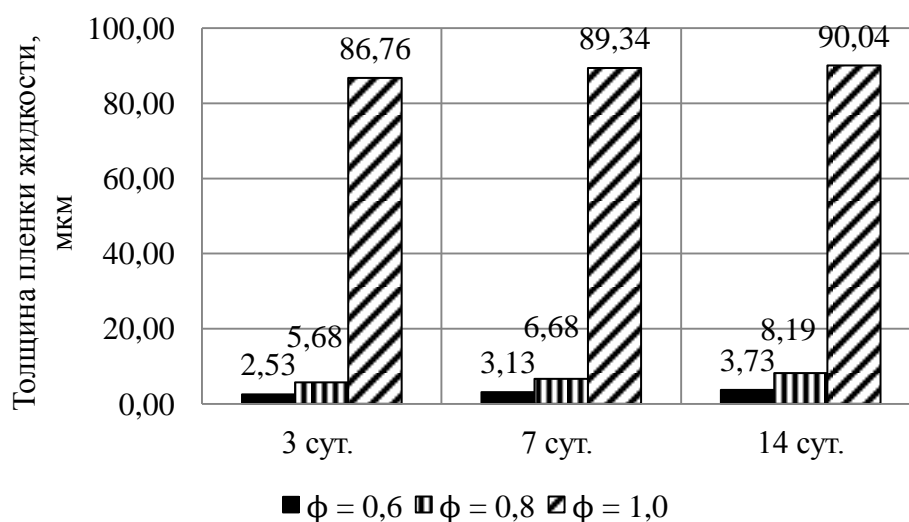


Рис. 2. Толщина пленки жидкости после 14 суток «старения»

В то же время при $\phi = 0,8$ значения толщины пленки находятся в пределах 5,6-8,1 мкм, а при $\phi = 0,6 \approx 3$ мкм. Вода в пленке $\delta \approx 8$ мкм отличается по свойствам от жидкости в пленке $\delta \approx 90$ мкм, а это может привести к изменению механизма гидратации гипсового вяжущего при его «старении».

Согласно [3], пленки воды, которые образуются на поверхности частиц гипса при $\phi \leq 0,8$, имеют высокую прочность ≈ 25 МПа, сравнимую с прочностью твердого тела. Следовательно, влага, находящаяся в такой жидкой пленке, вероятно, не сможет обеспечить развитие процесса гидратации исходного полуводного гипса по сквозьрастворному механизму.

При $\phi \geq 0,8$ предпочтительной является конденсация водяного пара в местах повышенной активности частиц (поверхностные и внутренние дефекты), а также в сверхтонких порах (трещинах). В таких условиях происходит гидратация полугидрата и превращение его в двухводный гипс по возможной модели, приведенной на рис. 3 [4].

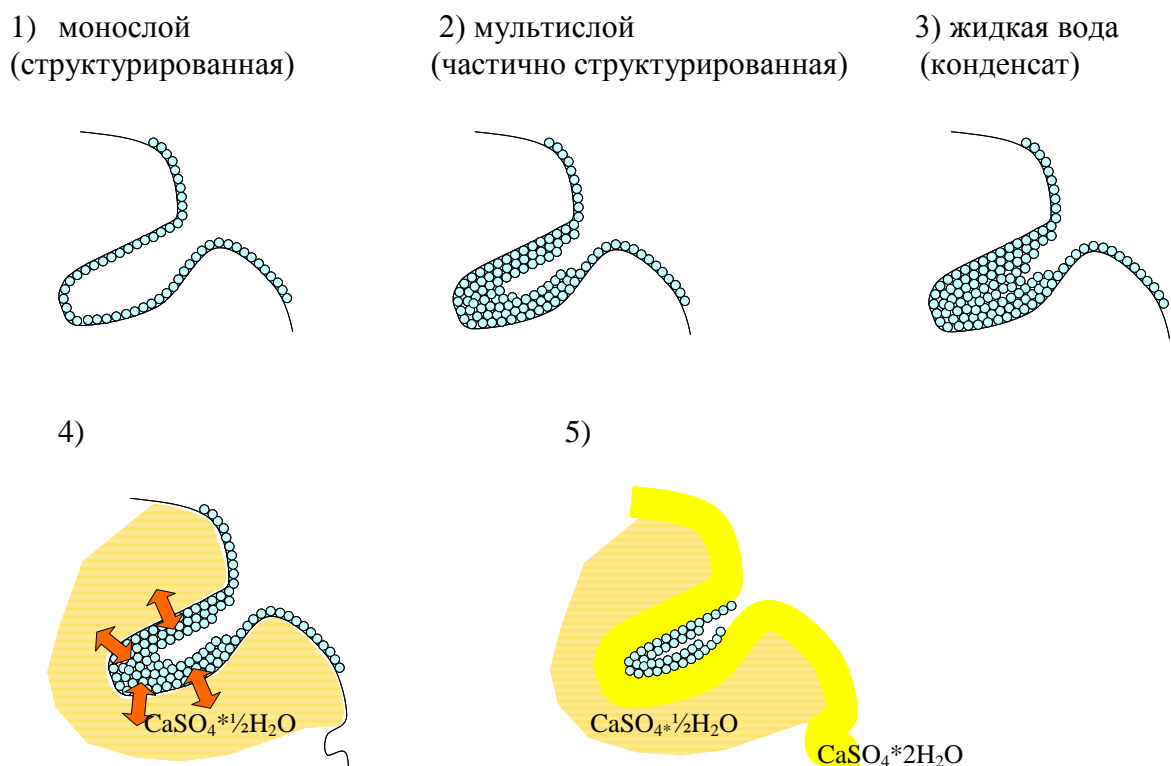


Рис. 3. Модель гидратации полуводного гипса при его «старении»

При этом происходит укрупнение частиц и самозалечивание дефектов кристаллической структуры (рис. 4). Следует полагать, что в зависимости от условий гидратации (при разной толщине пленки жидкости) образуются кристаллы дигидрата различной морфологии и размера, а также возможно образование модификаций гидрата сульфата кальция с иным содержанием кристаллизационной воды.

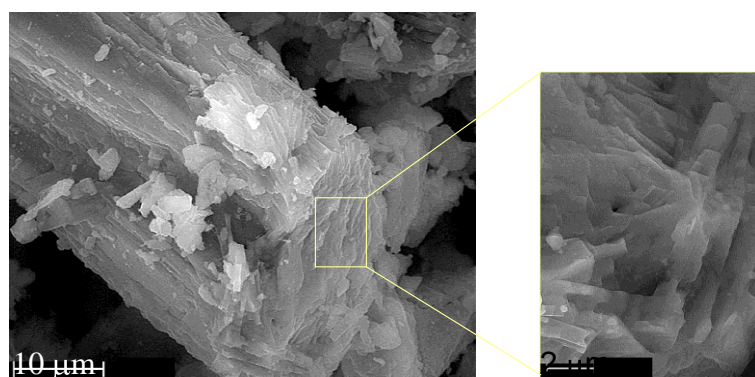


Рис. 4. Формирование дигидрата во время «старения»

Именно эти два явления объясняют стабилизацию технологических свойств гипсовых вяжущих и обуславливают процесс «старения». Образовавшиеся кристаллы двухводного гипса

являются центрами кристаллизации, следовательно, влияют на характер твердения гипсового вяжущего и участвуют в формировании структуры гипсового камня.

Как следует из экспериментальных данных, приведенных в таблице, условия «старения» влияют на прочностные свойства гипсового камня, причем максимальная прочность достигается через трое суток «старения» при относительной влажности воздуха равной 0,8.

Таблица

Предел прочности при сжатии, МПа

	до «старения»	3 суток	7 суток	14 суток
$\phi = 0,6$	3,8	4,3	4,2	3,99
$\phi = 0,8$		4,7	4,4	4,3
$\phi = 1,0$		4,1	4,25	4,1

Для объяснения этого результата рассмотрим более подробно изменение кинетических и термодинамических характеристик процесса твердения гипсового вяжущего, подвергнутого «старению».

На рис. 5 приведена кинетика гидратации гипсового вяжущего, повергнутого «старению» в различных условиях. Как следует из приведенных данных, наибольшая скорость гидратации имеет место у вяжущего, выдержанного при $\phi=1$, причем с увеличением длительности «старения» скорость гидратации возрастает. Это обусловлено тем, что в данных условиях «старения» образуется больше двухводного гипса, что при последующей гидратации гипсового вяжущего приводит к росту степени пересыщения и, соответственно, к ускорению процесса гидратации [4]. Следует отметить увеличение скорости гидратации при повышении длительности «старения» и при других условиях.

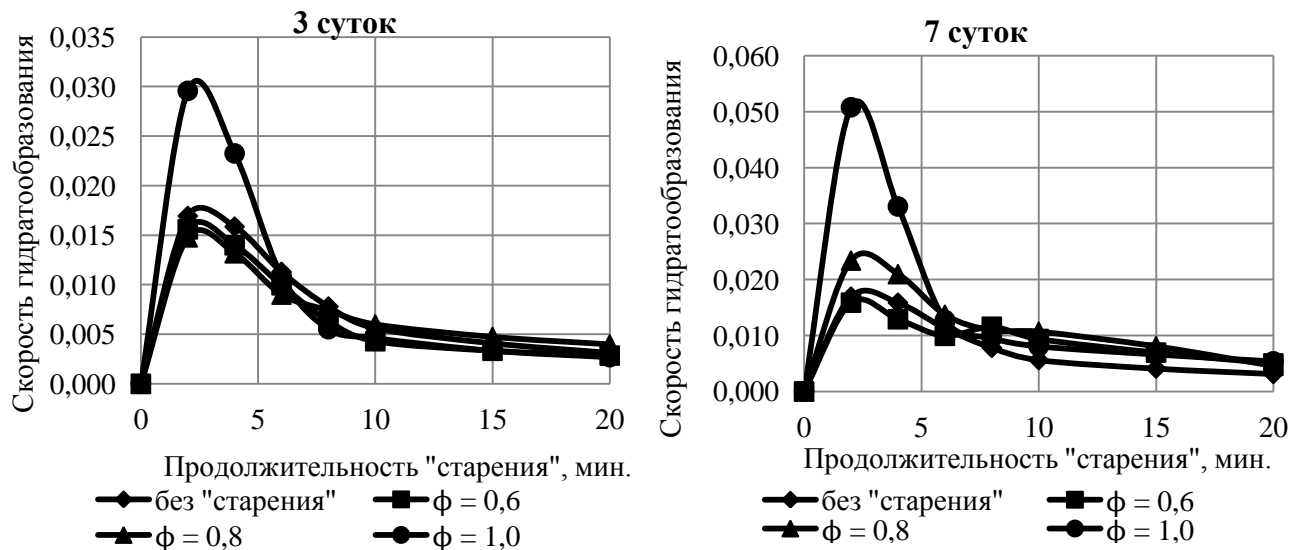


Рис. 5. Скорость гидратообразования гипсового вяжущего после 3 и 7 суток «старения»

Анализ изменения термодинамических координат процесса твердения (степени завершенности гидрато- и структурообразования) показал, что наибольшие показатели достигаются при твердении вяжущего, подвергнутого «старению» в течение 7 суток при относительной влажности $\phi = 0,8$ (рис. 6 и 7).

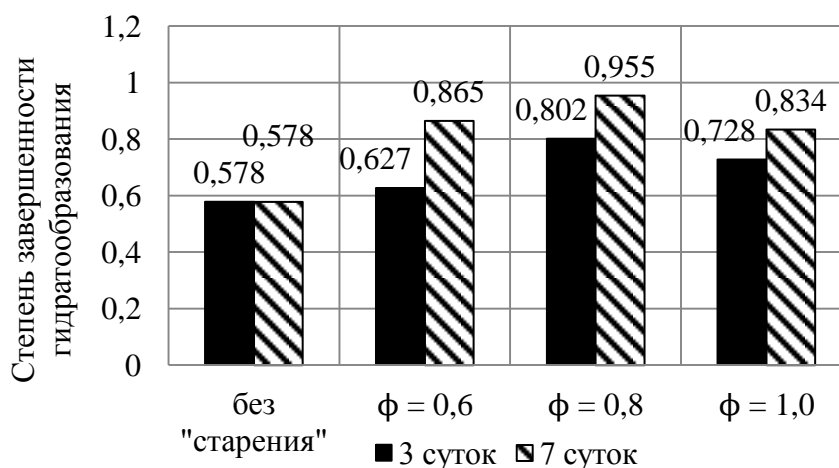


Рис. 6. Степень завершенности гидратообразования после 3 и 7 суток «старения»

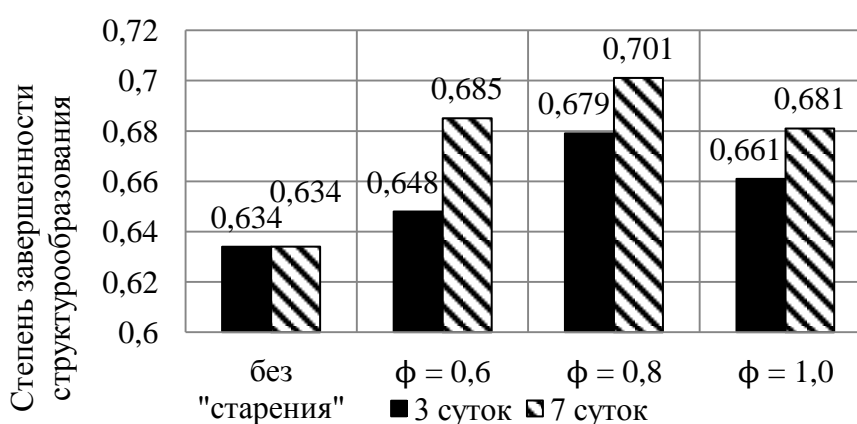


Рис. 7. Степень завершенности гидратообразования посмле 3 и 7 суток «старения»

Таким образом, увеличение длительности «старения» более 7 суток не приводит к существенному росту степеней завершенности гидрато- и структурообразования, а также прочности гипсового камня.

Рост указанных величин при «старении» в течение менее 7 суток обусловлен сближением частиц до расстояния, необходимого для срастания отдельных частиц дисперсной системы [5]. Это может быть реализовано за счет образования «зародышей-перемычек» между частицами двуводного гипса. Следует отметить, что, согласно [5], возникновение зародышей кристаллизации – энергетически невыгодный процесс, однако его протекание существенно облегчается наличием границ раздела фаз, особенно если по своим кристаллохимическим параметрам материал подложки близок к новой фазе. Именно роль подложки и выполняют кристаллы двуводного гипса, образующиеся в процессе «старения». При высокой степени пересыщения (в начале процесса гидратации) энергетически выгодным является образование зародышей, а при уменьшении степени пересыщения предпочтительным становится рост образующихся кристаллов. Поскольку при твердении гипсового вяжущего, подвергнутого «старению» при $\phi \leq 0,8$, возникают меньшие степени пересыщения, то в этом случае преобладающим является рост кристаллов, что обуславливает высокую степень завершенности структурообразования, т.е. создаются условия для формирования оптимальной конечной структуры гипсового камня.

Оценка термодинамической устойчивости образовавшейся структуры гипсового камня показала, что из вяжущего, подвергнутого «старению» при $\phi = 0,8$ в течение 3 суток формируется структура с максимальной термодинамической устойчивостью (рис. 8), на что

указывает минимальное значение величины производства энтропии в вяжущей системе [2]. Для такой структуры характерна высокая степень упорядочения и, следовательно, высокая прочность камня (таблица).

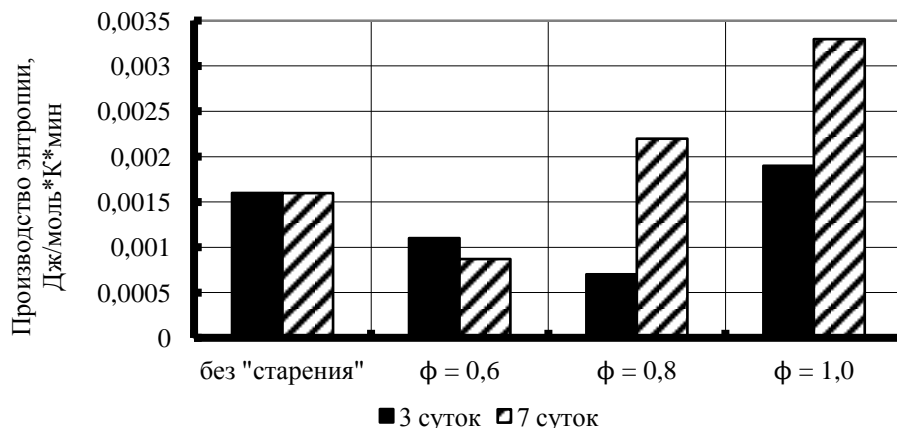


Рис. 8. Производство энтропии при твердении гипсового вяжущего

Выводы. Таким образом, выполненный термодинамический анализ позволяет заключить, что для улучшения и стабилизации свойств гипсовых вяжущих целесообразно проводить искусственное «старение», продолжительность которого при $\phi = 0,8$ не должна превышать 3 суток, дальнейшее хранение нецелесообразно.

Список литературы

1. Цимерманис Л.-Х.Б. Термодинамика влажностного состояния и твердения строительных материалов. - Рига: Зинатне, 1985. - 247 с.
2. Гаркави М.С. Термодинамический анализ структурных превращений в вяжущих системах. - Магнитогорск: МГТУ, 2005. – 243 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
4. Фишер Х.-Б., Новак С., Острадецкий И. Низкообожженные полугидраты сульфата кальция и их влагопоглощение // Цемент и его применение. - 2005. - № 4. - С. 39-42.
5. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. – Уфа: Башк. кн. изд-во, 1990. - 216 с.

Гаркави Михаил Саулович - д.т.н., профессор, зав. кафедрой СМиИ Магнитогорского ГТУ. E-mail: mgarkavi@mail.ru.

Некрасова Светлана Анатольевна - старший преподаватель кафедры СМиИ Магнитогорского ГТУ. E-mail: snek-mgn@mail.ru.

Мельчаева Ольга Константиновна – ассистент кафедры СМиИ Магнитогорского ГТУ.

Hans-Bertram Fischer - Dr.-Ing. Научный сотрудник. Профессура «Строительные материалы» института строительных материалов им. Ф.А. Фингера. Университет «Баухаус» г. Веймар, Германия.

Saskia Nowak - Dipl.-Ing. Научная сотрудница. Профессура «Строительные материалы» института строительных материалов им. Ф.А. Фингера. Университет «Баухаус» г. Веймар, Германия.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 539; 544.778.4; 539.26

П.А. Головинский, Е.В. Алексеева

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Для проведения экспресс-анализов и диагностики дисперсных систем предложена новая методика, основанная на сочетании рентгеновского дифракционного анализа и аппарата искусственных нейронных сетей. На основе экспериментально установленных спектральных характеристик и зависимости ширины рассеянных рентгеновских Ка линий от удельной поверхности песка и цемента формируется база данных. На основании измерения спектра рентгеновского излучения, рассеянного дисперсной системой, с помощью нейронной сети нового типа осуществляется быстрый поиск прототипа смеси в базе данных, а затем по уширению характерных линий определяется дисперсность системы.

Ключевые слова: *рентгеновская дифракция, уширение линий, дисперсная систем, искусственные нейронные сети, когерентный нейрон.*

Введение. Широкое использование сухих смесей в современном строительстве делает актуальным контроль их качества в исходном состоянии до применения. Поведение дисперсных систем при формировании материалов с протеканием ряда физических процессов и химических реакций напрямую зависит от размеров дисперсных частиц и удельной поверхности дисперсной системы [1, 2]. Одним из инструментов измерения размеров и формы частиц все в большей степени становится уже хорошо зарекомендовавшее себя малоугловое рассеяние рентгеновского излучения [3].

В дифракционных методах используют волновые свойства излучения и измеряют зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Рентгеновские лучи, получаемые в соответствующих рентгеновских трубках, имеют длины волн в диапазоне 0,07-0,2 нм. В работе [4] изучались одновременно состав и структура исходных дисперсных строительных систем – песка и цемента. При промышленном освоении данной методики возникает необходимость автоматизированного определения характеристик сухих строительных смесей с минимальными затратами времени, т.е. проведение экспресс анализа. В данной работе предложен подход к решению поставленной задачи, основанный на использовании рентгеновской дифракции в сочетании с искусственными нейронными сетями для идентификации смесей.

Рассеяние рентгеновского излучения дисперсными системами. Рассеяние рентгеновского излучения при малых углах для поликристаллических и дисперсных материалов зависит от формы и размеров слагающих их частиц [5-8]. В применении к рассматриваемой задаче методика измерений развита в работе [4], где она отлажена на образцах SiO_2 и цемента различной степени помола. В качестве примера на рис. 1 показана характерная дифрактограмма цемента. Наибольшую долю в образце составляет фаза оксида силиката кальция. Межплоскостные расстояния соответствуют эталонным значениям $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ для моноклинной модификации с параметрами ячейки $a=33,083(8) \text{ \AA}$, $b=7,027(2) \text{ \AA}$, $c=18,499(4) \text{ \AA}$.

На втором этапе измерений проведен профильный анализ дифракционных максимумов с целью дальнейшего расчета величины кристаллического зерна. Для этого получены прецизионные данные при пошаговом сканировании с шагом 0,02 град и временем сканирования 30 с в каждой точке. На рис. 2 показан профиль линии для разных значений

дисперсности. Его уширение связано с ростом дисперсности системы.

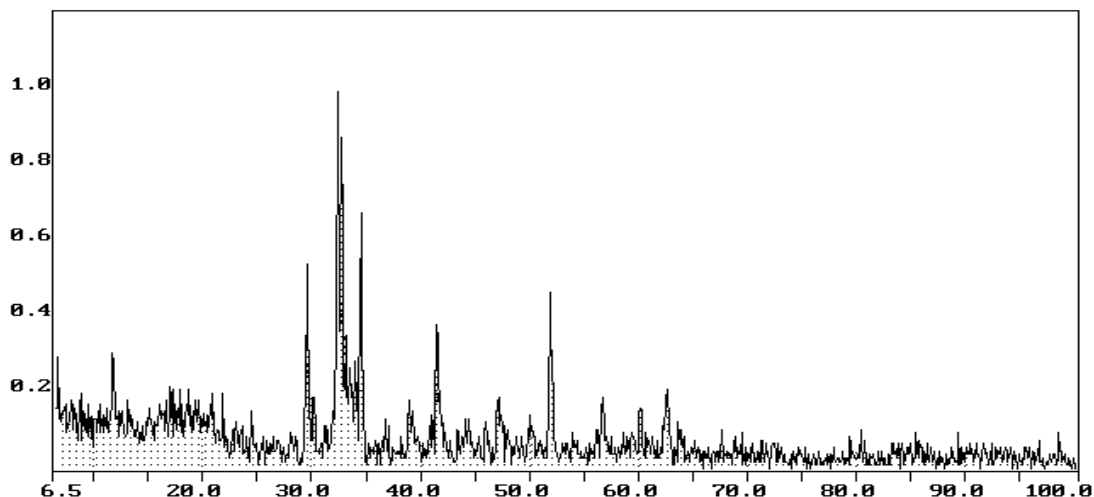


Рис. 1. Дифрактограмма сухой цементной смеси (основная фаза - $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$)

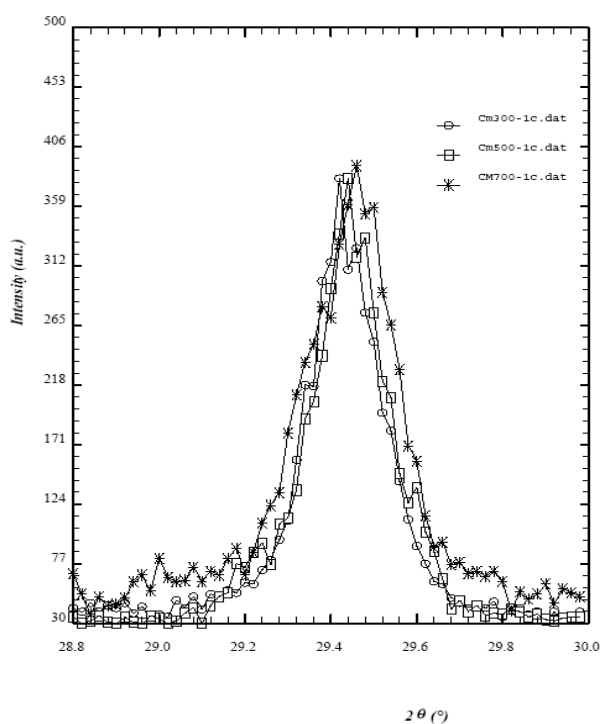


Рис. 2. Разрешение дифракционного максимума при отражении от плоскостей $(10\ 0\ 2)$ для $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ в 3-х образцах с удельными поверхностями $S_{\text{уд}}$: 300, 500 и 700 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что основными информативными параметрами являются расположение и интенсивность линий, а также их уширение.

Сеть быстрого поиска данных. Задачу идентификации дисперсной строительной смеси можно разбить на две части. Первая часть представляет собой поиск в базе данных близкой по составу смеси по двухпараметрическому массиву данных для исследуемого образца. В качестве параметров поиска служат положения линий и их амплитуды. На втором

этапе по ширине выделенных характерных линий определяется дисперсность системы. В обоих случаях для решения этих задач целесообразно использовать аппарат искусственных нейронных сетей [9].

Для первой задачи адекватным инструментом является новый класс искусственных нейронных сетей – квантовые сети. Одна из основных особенностей квантового сигнала – его вероятностный характер [10]. Квантовые состояния обладают особыми свойствами интерференции, которая редко используется в классических сетях. На самом деле, и в классических нейронных сетях можно организовать интерференцию, если управлять когерентными волнами [11], но в квантовом случае интерференция типична, а декогеренция означает разрушение суперпозиции состояний и переход системы в определенное конечное состояние. Если измерений избегать, то нет принципиального различия между динамикой когерентных классических и квантовых волн в сетях.

Квантовые вычисления в силу вероятностной природы квантовых процессов являются по сути аналоговыми, в отличие от классических дискретных вычислений, где на каждом шаге ситуация полностью детерминирована. Главной математической операцией, определяющей результат срабатывания отдельного нейрона, является вычисление скалярного произведения. Поэтому для реализации искусственного нейрона может быть использована интерференция волн [12]. Пусть имеется две волны, состоящие из суперпозиции разных частотных компонент-гармоник:

$$\psi_a = \sum_i a_i e^{-i\omega_i t} \psi_i, \psi_b = \sum_i b_i e^{-i\omega_i t} \psi_i. \quad (1)$$

Если волны частично перекрываются в некоторой области, то средняя интенсивность (ток) j будет пропорциональна квадрату суммы амплитуд в области перекрытия волн с учетом усреднения по времени:

$$\begin{aligned} j &= j_0 \overline{W_{ab}} = j_0 \overline{|\psi_a + \psi_b|^2} = \\ &= j_0 \left(\sum_i |a_i|^2 |\psi_i|^2 + \sum_i |b_i|^2 |\psi_i|^2 + 2 \operatorname{Re} \sum_i \psi_i^* \psi_i b_i^* a_i \right). \end{aligned} \quad (2)$$

В области интерференции положим $|\psi_i|^2 = \alpha, \psi_i^* \psi_i = \beta$. Из нормировки ψ_a и ψ_b следует, что

$$\sum_i |a_i|^2 = \sum_i |b_i|^2 = 1. \quad (3)$$

Тогда можно записать

$$j = 2j_0 \beta \left(\operatorname{Re} \sum_i b_i^* a_i + \frac{\alpha}{\beta} \right). \quad (4)$$

Величина тока j зависит от соотношения компонент волн ψ_a и ψ_b и максимальна для одинаковых волн.

Устройство, реализующее регистрацию тока j , может служить простейшим когерентным квантовым нейроном. Регистрация квантовой интерференции возможна и по наблюдению процессов релаксации возбужденной квантовой системы [13]. Технические преимущества когерентного нейрона заключаются в увеличении быстродействия и степени

параллельности обработки информации по сравнению с классическими искусственными нейронными сетями.

Когерентный нейрон можно использовать для распознавания образов. Будем считать, что образ представляет совокупность точек на плоскости, и различные изображения одного предмета отличаются друг от друга конформными аффинными преобразованиями [14]. Для используемой нами базы данных каждая точка на плоскости задается двумя параметрами – длиной волны и интенсивностью линии. Преобразования аффинного типа имеют вид:

$$x = \lambda Bz + \xi, \quad (5)$$

где

$$B = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ -\sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (6)$$

параметр χ имеет смысл угла поворота изображения, λ – масштабный коэффициент, ξ – вектор смещения изображения. Матрицы B удовлетворяют условию $B^T B = 1$ и реализуют представление двумерной ортогональной группы $SO(2)$ изоморфной группе $U(1)$ вращений векторов в комплексной плоскости. Изоморфизм между этими группами задается соответствием:

$$\begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ -\sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix} \mapsto e^{i\chi}, 0 \leq \chi \leq 2\pi. \quad (7)$$

На комплексной плоскости это преобразование можно задать в виде:

$$y' = \lambda e^{i\chi} y + \eta. \quad (8)$$

При подготовке данных для распознавания образов совокупность далее зададим с помощью набора комплексных чисел $a = \{a_j\}, j = 1, 2, \dots, n$. Для сравнения двух образов a и b приведем их к системе центра масс и нормируем, так, что максимальный модуль комплексных компонент равен единице. Для близких образов a и b существует значение χ , при котором:

$$\left| \frac{\operatorname{Re} \sum_{j=1}^n (b_j^* e^{i\chi} - a_j^* a_j)}{\sum_{j=1}^n a_j^* a_j} \right| < \varepsilon, \quad (9)$$

и образ с точностью не менее ε совпадет с эталонным объектом. Тем самым, когерентный нейрон обеспечивает прямое распознавание образов. Выстраивание параллельно набора таких нейронов, каждый из которых настроен на свой образ, позволяет выделить образ из массива любого размера за время срабатывания одного нейрона. Задача распознавания одного образа из двух или из миллиона для такой системы не отличаются по времени и трудности. Вторая задача определения дисперсности по уширению спектральной линии

решается стандартной сетью прямого распространения с обучением на примерах методом обратного распространения ошибки.

Заключение. Сочетание методов рассеяния рентгеновского излучения и возможностей искусственных нейронных сетей позволяет развить новую технологию экспресс-анализа сухих строительных смесей. Для эффективной работы соответствующей компьютерной системы необходимо в первую очередь создать достаточно представительный банк данных по исходным смесям, их аналогам и контрафактной продукции. Экспресс-центр, основанный на предложенной методике, должен иметь в своем составе рентгеновский дифрактометр, соединенный с персональным компьютером, содержащим базу данных, и программу их обработки с применением нейронных сетей.

Использование когерентных свойств волновых функций квантовых систем позволяет организовать вычислительные процессы, связанные с распознаванием сложных данных, новым способом. Главным преимуществом квантовых сетей по сравнению с обычными сетями некогерентных сигналов является возможность одновременно оперировать большим объемом информации, заключенной в амплитудах и относительных фазах отдельных компонент, входящих в полное состояние. Важной особенностью рассмотренных квантовых сетей является то, что их физическая реализация требует обеспечения когерентности только на небольших пространственно-временных интервалах, и поэтому их можно осуществить на основе уже имеющихся физико-технических решений.

Работа выполнена по тематическому плану научных исследований Министерства образования и науки РФ и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-07-00155-а), а также в рамках темы НИР «Развитие теории взаимодействия излучения с веществом и разработка методов диагностики наноструктур в композиционных материалах» по заказу Минобрнауки РФ. Код темы по ГРНТИ 67.09.55, 81.09.03.

Список литературы

1. Головинский П.А., Золототрубов Д.Ю., Золототрубов Ю.С., Перцев В.Т. Исследование распространения ультразвукового импульса в дисперсной фрактальной среде // Письма в журнал технической физики. - 1999. - Т. 25, вып. 11. - С. 14-18.
2. Головинский П.А., Перцев В.Т., Кузьменко Р.В., Алексеева Е.В. Релаксация плотности гранулированных систем при вибрации // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2001. - Т. 3, № 1. - С. 18-21.
3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. - М.: Наука. - 1986.
4. Головинский П.А., Алексеева Е.В. Определение структуры дисперсных систем по рассеянию рентгеновского излучения // Научный вестник ВГАСУ. - 2011. - №3-4. - С. 3-13.
5. Бекренев А.Н., Терминасов Ю.С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. - Куйбышев: Изд-во КПТИ, 1979.
6. Small-angle X-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. - London: Acad. Press. - 1982.
7. Allen A.J. and Thomas J.J. Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering // Cement and Concrete Reserch. - 2007. - V. 37. - P. 319-324.
8. Pape E.H. X-ray small angle scattering. A new deconvolution method for evaluation electron density distributions from angle diagrams // Biophysical Journal. - 1974. - V. 14. - P. 284-294.
9. Хайкин С. Нейронные сети. - М.: Издательский дом «Вильямс». - 2006.
10. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики / Собрание науч. трудов. - Т.1. - М.: Физматлит. - 2002.

11. Кузнецов О.П. Голографические модели обработки информации в нейронных сетях // ДАН. - 1992. - Т. 324, №3. - С. 537-540.
 12. Головинский П.А. Когерентный нейрон и распознавание образов // Проблемы управления. - 2006. - № 5. - С. 86-88.
 13. Цыганков В.Д. Квантовые биения в нейрокомпьютере // Нейрокомпьютеры: разработка и применение. - 2010. - № 12. - С. 45-51.
 14. Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия. - М.: Наука. - 1986.
-

Головинский Павел Абрамович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского архитектурно-строительного университета. E-mail: golovinski@bk.ru; тел.: (473)2607283.

Алексеева Елена Валериевна – старший преподаватель кафедры физики и химии Воронежского архитектурно-строительного университета. E-mail: alenaalekseewa@mail.ru.

П.А. Головинский, А.А. Дробышев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ОТРЫВА ЭЛЕКТРОНОВ УЛЬТРАКОРОТКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Исследована модель отрыва электрона от многоэлектронных квантовых систем, основанная на приближении мгновенного возмущения. Получены общие выражения для вероятности отрыва электрона, и установлена связь вероятности с распределениями электронов в мишени. Выведены расчетные формулы для отрицательных ионов водорода и лития как функции переданного импульса от лазерного поля. Оценен вклад в отрыв электронов внутренних оболочек ионов. Получено распределение электронов по импульсам в конечном состоянии. Найдено выражение для полной вероятности отрыва электрона последовательными импульсами разной полярности. Выяснены условия частичного возвращения электрона в начальное состояние.

Ключевые слова: электрон, фотоотрыв, ион, лазерный импульс, вероятность.

Введение. Развитие техники получения лазерных импульсов ультракороткой длительности и высокой интенсивности позволило получать поля с длительностью несколько фемтосекунд и сверхатомной интенсивностью $I > 10^{17} \text{ \AA} \hat{\text{d}}/\hat{\text{m}}^2$ с напряженностью более $5 \cdot 10^9 \text{ \AA}/\hat{\text{m}}$ [1]. В полях столь высокой интенсивности движение электрона становится свободным, и роль атомного потенциала сводится к возмущению движения электрона в поле световой волны атомным остатком [2]. Получаемые в таких лазерах импульсы характеризуются также зависимостью от начальной фазы [3], что позволяет управлять динамикой вызываемых ими нелинейных процессов в атомах и молекулах [4]. Все эти свойства открывают широкие перспективы для тестирования такими импульсами различных атомных структур [5].

Теоретическое описание движения волнового пакета в поле сверхатомного светового поля рассмотрено в [6], а применение такого подхода к описанию нелинейного рассеяния импульсов света на атомах реализовано в [7]. Предельное сжатие позволяет получать импульсы, длительность которых меньше характерного атомного времени. В этом случае взаимодействие электронов атома с лазерным полем может рассматриваться как мгновенный удар и описываться в приближении мгновенного возмущения [8, 9]. В рамках этого приближения рассчитаны как переходы в простейшем атоме водорода и атоме гелия [10-13], так и переходы в сложных атомах [14, 15], а так же процесса отрыва электрона от отрицательного иона атома водорода [16]. Однако, если в случае атома водорода волновые функции основного и возбужденного состояния, а также функции непрерывного спектра относятся к одному гамильтониану и являются взаимно ортогональными, то для сложных атомов и отрицательных ионов решение задачи с точным гамильтонианом невозможно и требует использования дополнительных приемов. Одним из вариантов построения самосогласованного базиса является использование приближения Хартри-Фока [17]. В случае отрицательных ионов стационарное приближение Хартри-Фока не воспроизводит волновые функции электронов во внешней оболочке, для которых необходимо учитывать корреляционные эффекты [18]. Возможно использование модельных гамильтонианов, например, приближения потенциала нулевого радиуса [19]. В этом случае ортогональность функций обеспечивается [16], но качество волновой функции основного состояния может оказаться весьма низким, что существенно исказит картину рассматриваемых процессов.

Известно, что модель потенциала нулевого радиуса неверно описывает волновую функцию на малых расстояниях. Отметим, что, несмотря на это, данная модель неплохо воспроизводит сечение фотоотрыва электрона от отрицательного иона атома водорода, поскольку в дипольном приближении матричные элементы перехода, вычисляемые в калибровке длины, наибольшим образом зависят от вклада в соответствующий интеграл функции на больших расстояниях от центра иона. Цель данной работы получить общие соотношения для вероятности отрыва электронов от квантовых систем со многими электронами и уточнить соответствующие соотношения для отрицательных ионов водорода и лития.

Мгновенные возмущения для субцикловых импульсов. Особенностью предельно коротких импульсов является то, что их длительность сопоставима с одним колебанием поля, а распределение электрического поля за время импульса может быть сильно асимметричным. Пусть отрыв электрона от отрицательного иона осуществляется импульсом гауссовой формы, в котором напряженность электрического поля меняется по закону:

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\Delta t^2}\right) \cos(\omega t + \delta), \quad (1)$$

где $\Delta t_p = \Delta t \cdot \sqrt{\pi}/2$, δ – начальная фаза [20]. Для ультракоротких импульсов с напряженностью $E > 10^9$ и длительностью:

$$\Delta t_p \ll \frac{2\pi}{|\varepsilon|}, \quad (2)$$

где $|\varepsilon|$ – энергия связи электрона в отрицательном ионе, получаем длительность субциклового фемтосекундного импульса ~ 4 фс, и для описания нелинейного отрыва электрона таким импульсом можно воспользоваться приближением мгновенного возмущения [21]. Типичный вид лазерного импульса для $\delta=0$ и $\delta=\pi/2$ показан на рисунке.

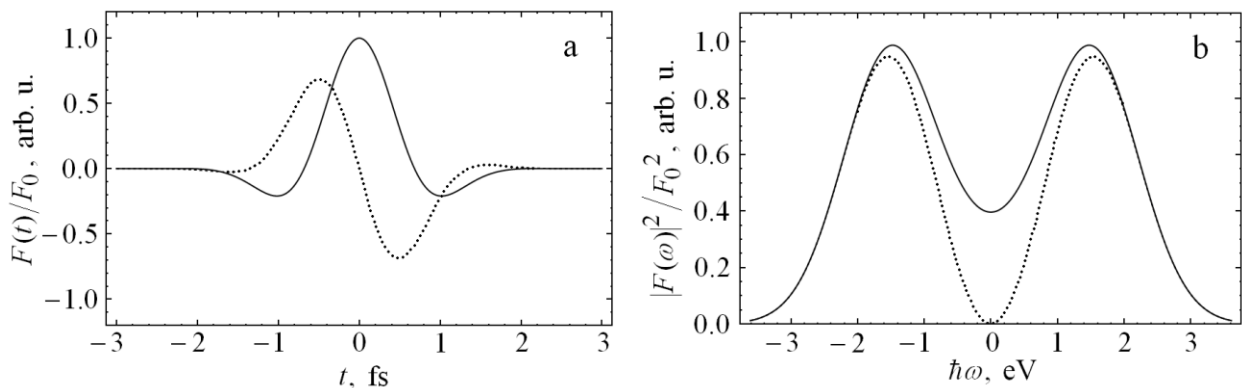


Рис. 1. Временной (а) и спектральный вид (б) ультракороткого лазерного импульса: сплошная линия соответствует фазе $\delta=0$, точки – импульс при $\delta=\pi/2$.

В этом приближении амплитуда перехода из начального состояния i в конечное состояние f дается формулой:

$$a_{fi} = \langle f | \exp \left(-i \int_{-\infty}^{\infty} V(t) dt \right) | i \rangle, \quad (3)$$

где $V(t)$ – оператор взаимодействия отрицательного иона с внешним лазерным полем. Если взаимодействие с лазерным полем выбрать в дипольном приближении в виде:

$$V(t) = \mathbf{E}(t) \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j, \quad (4)$$

где \mathbf{r}_j – радиус-векторы активных электронов ($j=1,2,\dots,N$), N – число активных электронов. Состояния i и f соответствуют невозмущенному гамильтониану отрицательного иона до или после воздействия импульса. Здесь необходимо уточнить, что и дипольное приближение и приближение мгновенного возмущения могут оказаться выполненными только для части электронов системы. При этом приближение мгновенного возмущения лучше всего выполняется для внешних электронов отрицательного иона, в то время как дипольное приближение становится более точным с переходом к более глубоким электронным оболочкам. Поэтому при использовании данного приближения следует ограничиться рассмотрением активных электронов, для которых справедливы одновременно оба приближения. Дальнейшее укорочение импульсов потребует применение выражения для взаимодействия $V(t)$ с учетом эффекта запаздывания.

Для взаимодействия в виде (4) амплитуда перехода принимает вид:

$$a_{fi}(\mathbf{q}) = \langle f | \exp \left(-i\mathbf{q} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right) | i \rangle, \quad (5)$$

где

$$\mathbf{q} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) dt \quad (6)$$

есть механический импульс, сообщаемый внешним полем свободному электрону за время действия всего лазерного импульса. Для импульса в виде (1):

$$\mathbf{q} = \mathbf{E}_0 \sqrt{\pi} \cdot \Delta t \exp \left(-\frac{\omega^2 \Delta t^2}{4} \right) \cos \delta. \quad (7)$$

В соответствии с (7) величина переданного импульса q может варьироваться от нуля до максимальной величины путем изменения фазы δ , определяющей степень асимметрии лазерного импульса.

Несмотря на полное формальное сходство выражения (5) с формулой, определяющей ионизацию атома при столкновении его ядра с нейтроном [8], условия применимости этих формул разнятся. При столкновении нейтрона с ядром переданный от нейтрона импульс должен обеспечивать передачу энергии, достаточной для ионизации электронов. При взаимодействии атомной системы с лазерным импульсом приближение мгновенного возмущения может быть справедливым и при очень малом переданном импульсе. Физическая возможность отрыва электрона при этом сохраняется, поскольку в соответствии

с формулой (2) в спектре лазерного импульса присутствуют частоты, обеспечивающие простой однофотонный отрыв.

Отрыв электронов. Для проведения конкретных расчетов необходимо рациональным образом выбрать волновые функции электронов. Так, например, начальное состояние слабосвязанного s электрона отрицательного иона в отрицательных ионах атомов водорода и лития можно выбрать в виде:

$$\psi_i(r) = \frac{B}{r} \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \left(e^{-\gamma r} - e^{-\beta r} \right), \quad (8)$$

$$B = \frac{\sqrt{\beta(\beta + \gamma)}}{\beta - \gamma}, \quad \varepsilon = -\frac{\gamma^2}{2}.$$

где B , γ , β – параметры волновой функции слабосвязанного электрона. Для иона H^- $\gamma = 0,234$, $\beta = 0,742$ ($\varepsilon = -0,754 \text{ эВ}$), а для иона Li^- параметры $\gamma = 0,21$, $\beta = 0,46$ ($\varepsilon = -0,609 \text{ эВ}$) [16, 21]. Амплитуда вероятности для отрицательного иона остаться в начальном состоянии может быть получена в виде:

$$a_{ii}(\mathbf{q}) = \frac{2B^2\gamma}{q} \left(\arctan \frac{q}{2\gamma} + \arctan \frac{q}{2\beta} - 2\arctan \frac{q}{\gamma + \beta} \right). \quad (9)$$

Вычисление соответствующих интегралов дано в [16,18]. Отметим, что формула (9) обладает правильной асимптотикой: при $q \rightarrow 0$ амплитуда $a_{fi}(\mathbf{q}) \rightarrow 0$. Соответствующая вероятность отрыва внешнего электрона есть:

$$W_d = 1 - |a_{fi}|^2. \quad (10)$$

Отрыв электрона от отрицательного иона лития эффективно происходит при меньших значениях переданного импульса по сравнению с ионами атома водорода. Это отражает тот простой факт, что энергия связи электрона в отрицательном ионе лития меньше, чем энергия связи в атоме водорода. Сравнение с результатами, полученными в модели короткодействующего потенциала, демонстрирует, что она теряет точность с ростом переданного импульса, а отрыв проявляется при меньших его значениях.

В сильном световом поле может происходить также отрыв внутренних электронов. Для расчета отрыва внутренних электронов необходимо вычислить соответствующие формфакторы. Для отрицательного иона атома водорода формфактор хорошо известен и равен [8]:

$$a_{ii}(\mathbf{q}) = \left(1 + q^2/4 \right)^{-2}. \quad (11)$$

В атоме лития имеются три s -электрона, волновые функции которых можно представить в виде суммы слэтеровских орбиталей [22]:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_j C_j N_j r^{n_j-1} \exp(-\zeta_j r). \quad (12)$$

Параметры C_j, N_j, ζ_j приведены в [23]. Соответствующие формфакторы имеют вид:

$$a_{ii}(\mathbf{q}) = \sum_{j_1} C_j C_{j_1} N_j N_{j_1} I_{ij}, \quad (13)$$

где

$$I_{ij} = \int r^{n_j+n_{j_1}-2} \exp\left[-(\zeta_j + \zeta_{j_1})r\right] \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (14)$$

Особый интерес полученные зависимости вероятности отрыва электрона от переданного импульса представляют тем, что в соответствии с формулой (10) их экспериментальное измерение позволяет восстановить электронные формфакторы, т.е. непосредственно из эксперимента получить распределение электронной плотности в импульсном пространстве. Это открывает возможность развития нового вида микроскопии электронных оболочек. Отметим, что в настоящее время разрабатываются различные варианты использования фемто и аттосекундных импульсов для изучения структуры атомов и молекул [24], и данный метод может служить полезным к ним дополнением.

Распределение электронов по конечным импульсам. Рассмотрим распределение электронов, вырванных полем из отрицательного иона, по импульсам в конечном состоянии. Амплитуда перехода в конечное состояние с импульсом \mathbf{p} в рамках приближения мгновенного возмущения рассчитывается по формуле:

$$a_{\mathbf{p}i}(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{p} | \exp\left(-i\mathbf{q} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j\right) | i \rangle. \quad (15)$$

Волновые функции непрерывного спектра нормированы условием:

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}_1 \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1). \quad (16)$$

Соответствующее распределение вероятности отрыва электрона по импульсам в конечном состоянии с учетом плотности состояний можно записать в виде тройной дифференциальной вероятности:

$$\frac{d^3 W_{\mathbf{p}}}{p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi} = |a_{\mathbf{p}i}|^2. \quad (17)$$

Для расчета формфактора $a_{\mathbf{p}i}$ выберем конечное состояние в виде ортогонализованной плоской волны:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} - \psi_i(\mathbf{p})\psi_i(r). \quad (18)$$

Такой базис широко применяется при расчетах структуры твердых тел [25] и обеспечивает обнуление формфактора (15) при нулевом переданном импульсе. Соответственно:

$$a_{\mathbf{p}i} = \psi_i(\mathbf{p} + \mathbf{q}) - a_{ii}(\mathbf{q})\psi_i(\mathbf{p}), \quad (19)$$

где фурье-образ для основного состояния отрицательного иона

$$\psi_i(\mathbf{p}) = \frac{B}{2\pi^2} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \left(\frac{1}{\gamma^2 + (\mathbf{p})^2} - \frac{1}{\beta^2 + (\mathbf{p})^2} \right). \quad (20)$$

В силу сферической симметрии начального состояния распределение по импульсам не зависит от азимутального угла φ , а зависит только от угла θ между векторами \mathbf{p} и \mathbf{q} . Кроме того, удобно перейти в импульсном пространстве в цилиндрическую систему координат, в которой $k_\rho = k \sin \theta$, $k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi = k_\rho dk_\rho k_z dk_z d\varphi$. Тогда получаем двойное дифференциальное сечение:

$$\frac{d^2 W_p}{k_\rho dk_\rho k_z dk_z} = 2\pi \frac{d^3 W_p}{p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi}. \quad (21)$$

При большом переданном импульсе распределение, как для отрицательного иона водорода, так и для отрицательного иона лития, все больше вытягивается в направлении этого импульса.

Фотоотрыв электрона последовательностью ультракоротких импульсов. В приближении мгновенного возмущения конкретная форма импульса не имеет значения, а результат взаимодействия поля с атомом определяется только величиной переданного импульса в определенный момент времени. Ультракороткие импульсы могут генерироваться как отдельные, или как некоторая периодическая последовательность. Поэтому целесообразно рассмотреть последовательность импульсов с интервалами T , описываемую выражением:

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{k=1}^K \mathbf{q}_k \delta(t - kT), \quad (22)$$

где $\mathbf{E}_k(t) = \mathbf{q}_k \delta(t - kT)$ – эффективное поле, создаваемое отдельным импульсом в момент времени $t = kT$. Между последовательными импульсами движение электрона определяется оператором эволюции (сдвига по времени):

$$S(t) = e^{-iHt}, \quad (23)$$

где H – невозмущенный гамильтониан системы. Таким образом, амплитуда перехода электрона в конечное состояние после действия K импульсов может быть записана в виде:

$$a_{fi} = \langle f | e^{-i\mathbf{q}_K \mathbf{r}} e^{-iHT} e^{-i\mathbf{q}_{K-1} \mathbf{r}} \dots e^{-iHT} e^{-i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}} | i \rangle. \quad (24)$$

Распространение собственной функции ψ_n оператора H сводится к умножению этой функции на временной множитель $\exp(-iE_n T)$. Действие каждого оператора сдвига в пространстве $\exp(-i\mathbf{q} \mathbf{r})$ переводит предшествующую взаимодействию волновую функцию в новую суперпозицию. Для дальнейшего преобразования амплитуды (24) к более удобному для вычислений виду удобно вставить после каждого оператора сдвига единичный оператор

$$I = \sum_n |n\rangle \langle n|. \quad (25)$$

Тогда последовательность действия оператора сдвига в пространстве и оператора сдвига по времени на волновую функцию ψ может быть записана в виде:

$$|\psi'\rangle = \sum_n \exp(-iE_n T) |n\rangle \langle n| e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} |\psi\rangle. \quad (26)$$

Формула (26) задает алгоритм вычислений амплитуды (26) для произвольного количества импульсов. Следует отметить, что при учете действия каждого последующего импульса необходимо производить суммирование по полному набору промежуточных состояний.

Рассмотрим далее влияние на отрыв электрона действия двух последовательных импульсов. Соответствующий процесс описывается амплитудой:

$$a_{ii}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = \langle f | e^{-i\mathbf{q}_2\mathbf{r}} e^{-iHT} e^{-i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} | i \rangle. \quad (27)$$

Учтем, что для рассматриваемых нами отрицательных ионов имеется одно связанное состояние i и набор состояний непрерывного спектра с разными импульсами. С учетом такого разделения состояний выражение (26) примет вид:

$$|\psi'\rangle = \exp(-iE_i T) |i\rangle \langle i| e^{-i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} |i\rangle + \int e^{-ip^2 T/2} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| e^{-i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} |i\rangle d\mathbf{p}. \quad (28)$$

Амплитуда сохранения исходного состояния отрицательного иона i после действия второго импульса есть:

$$\langle i | e^{-i\mathbf{q}_2\mathbf{r}} |\psi'\rangle = \exp(-iE_i T) \langle i | e^{-i\mathbf{q}_2\mathbf{r}} |i\rangle \langle i | e^{-i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} |i\rangle + \int e^{-ip^2 T/2} \langle i | e^{-i\mathbf{q}_2\mathbf{r}} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| e^{-i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} |i\rangle d\mathbf{p}. \quad (29)$$

С учетом использованных ранее обозначений можно записать это выражение как:

$$a_{ii}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = \exp(-iE_i T) a_{ii}(\mathbf{q}_1) a_{ii}(\mathbf{q}_1) + \int e^{-ip^2 T/2} a_{\mathbf{p}i}^*(-\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{p}i}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{p}. \quad (30)$$

Несложно убедиться, что при $T \rightarrow 0$ выражение имеет правильную асимптотику $a_{ii}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) \rightarrow \langle i | \exp(-i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)\mathbf{r}) | i \rangle$, т.е. импульсы сливаются и действуют как один импульс с передаваемым импульсом $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$. Для получения окончательного результата необходимо подставить конкретные выражения для входящих в формулу (30) амплитуд, используя (9), (19) и (20), и вычислить интеграл по промежуточному импульсу.

Наиболее интересны случаи, когда последовательные импульсы направлены в одну сторону ($\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$), и когда они направлены противоположно ($\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 = -\mathbf{q}_2$). В первом случае интересно задержка между импульсами сильно влияет на полную вероятность отрыва электрона. Во втором случае появляется возможность возврата электрона в исходное состояние вторым противоположно направленным импульсом. С ростом интервала между импульсами вероятность возврата падает.

Заключение. При воздействии сильного ультракороткого лазерного импульса отрыв электрона принимает характер процесса под действием внезапного возмущения. Измерение вероятности сохранения системы в исходном состоянии позволяет получить распределение электронной плотности. Этот способ может служить полезным дополнением к методам, основанным на регистрации рассеянного рентгеновского излучения. Селекцию невозбужденных и возбужденных состояний можно осуществлять постоянным

электрическим полем с помощью туннельной ионизации, которая экспоненциально зависит от энергии связи электрона. Развитые методы расчета позволяют также исследовать вопрос о возврате электрона при движении в переменном поле и, тем самым, уточнить имеющиеся модели динамики отрыва электрона в лазерном поле.

Работа выполнена по тематическому плану научных исследований Министерства образования и науки РФ и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-07-00155-а), а также в рамках темы НИР «Развитие теории взаимодействия излучения с веществом и разработка методов диагностики наноструктур в композиционных материалах» по заказу Минобрнауки РФ. Код темы по ГРНТИ 67.09.55, 81.09.03.

Список литературы

1. Brabec T. and, Krausz F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics // *Rev. Mod. Phys.* - 2000. - V. 72. - P. 545-591.
2. Головинский П.А., Михайлов Е.М., Преображенский М.А. Полуклассическое описание генерации высоких гармоник при надпороговой ионизации атомов // *Письма в Журнал технической физики.* – 2009. - Т. 35, вып. 6. - С. 48-55.
3. Wittmann T., Horvath B., Helml W., Schätzel M. G., Gu X., Cavalieri A. L., Paulus G. G., and Kienberger R. Single-shot carrier-envelope phase measurement of few-cycle laser pulses // *Nature Physics.* - 2009. - V. 5. - P. 357 - 362.
4. Krausz F. and Ivanov M. Attosecond physics // *Rev. Mod. Phys.* - 2009. - V. 81. - P. 163-234.
5. Corkum P.B. and Krausz F. Attosecond science // *Nature Phys.* - 2007. - V. 3. - P. 381-387.
6. Golovinski P.A. Classical stabilization of an atom in a superstrong laser field // *Laser Phys.* - 1993. - V. 3, № 2. - P. 280-284.
7. Головинский П.А., Михайлов Е.М. Атомная антенна: нелинейное рассеяние лазерного импульса сверхатомной интенсивности // *Журнал технической физики.* - 2011. - Т. 81, вып. 4. - С. 1-6.
8. Мигдал А.Б. Качественные методы в квантовой теории. - М.: Наука, 1975. - 336 с.
9. Дыхне А.М., Юдин Г.Л. Внезапные возмущения. - М.: Редакция журнала Успехи физических наук, 1996. - 428 с.
10. Lugovskoy A.V. and Bray I. Sudden perturbation of hydrogen atoms by intense ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. A.* - 2005. - V. 72. - P. 063402 (9).
11. Матвеев В.И. Электронные переходы и излучение атома при взаимодействии с ультракоротким импульсом электромагнитного поля // *Письма в журнал технической физики.* - 2002. - Т. 28, вып. 20. - С. 80-86.
12. Матвеев В.И. Электронные переходы и излучение атома при взаимодействии с ультракоротким импульсом электромагнитного поля // *Журнал технической физики.* - 2003. - Т. 73, вып. 6. - С. 17-20.
13. Матвеев В.И. Излучение и электромагнитные переходы при взаимодействии атома с ультракоротким импульсом электромагнитного поля // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* - 2003. - Т. 124, вып. 5. - С. 1023-1029.
14. Матвеев В.И., Пашев И.Н. Электронные переходы при взаимодействии тяжелого атома с ультракоротким импульсом электромагнитного поля // *Журнал технической физики.* - 2004. - Т. 74, вып. 12. – С. 21-25.
15. Матвеев В.И., Гусаревич Е.С., Пашев И.Н. Неупругие процессы при взаимодействии атома с ультракоротким импульсом электромагнитного поля // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* - 2005. - Т. 127, вып. 6. - С. 1187-1194.

16. Grozhdanov N.P. and Jac'imovic' J. Model for electron detachment from negative ions by ultrashort half-cycle electric-field pulses // *Phys. Rev.* - 2009. - V. 79. - P. 013413(9).
17. Ivanov V.K. Theoretical studies of photodetachment // *Rad. Phys. and Chemistry.* - 2004. - V. 70. - P. 345-370.
18. Jose J., Pradhan G. B., Radojević V., Manson S. T., and Deshmukh P. C. Valence photodetachment of Li^- and Na^- - using relativistic many-body techniques // *Phys. Rev. A.* - 2011. - V. 83. - P. 053419 (7).
19. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. – Л.: Изд. ЛГУ, 1975. – 240 с.
20. Astapenko V.A. Simple formula for photoprocesses in ultrashort electromagnetic field // *Phys. Lett. A* - 2010. - V. 374. - P. 1585-1590.
21. Головинский П.А., Зон Б.А. Динамическая поляризуемость отрицательного иона водорода // *Опт. и спектр.* – 1978. – Т. 45, вып. 5 – С. 854-857.
22. Каминский А.И. Формфакторы легких атомов и ионов с числом электронов $N \leq 10$ // *Краткие сообщения Объединенный институт ядерных исследований.* - 1997. - №1. - С. 65-74.
23. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. - М.: Атомиздат, 1980. - С. 52.
24. Kienberger R. and Krausz F. Attosecond metrology comes of age // *Physica Scripta.* - 2004. - V. T110. - P. 32–38.
25. Pickett W.E. Pseudopotential methods in condensed matter applications // *Comp. Phys. Reports.* - 1989. - V. 9. - P. 115-198.

Головинский Павел Абрамович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского архитектурно-строительного университета. E-mail: golovinski@bk.ru; тел.: (4732)607283.

Дробышев Алексей Александрович – аспирант кафедры физики и химии Воронежского архитектурно-строительного университета. E-mail: alekseytf@rambler.ru; тел.: 8(906)6739031.

Е.И. Шмитько, А.А. Резанов, А.А. Бедарев

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ ЯЧЕИСТОГО СИЛИКАТНОГО БЕТОНА ЗА СЧЕТ ФАКТОРА ДАВЛЕНИЯ ВНЕШНЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Статья посвящена теоретическим и практическим исследованиям закономерностей формирования макроструктуры ячеистых силикатных бетонов. Рассмотрены основные процессы, происходящие на стадии формирования макроструктуры ячеистых бетонов. Обоснован оперативный способ управления процессом порообразования за счет фактора внешнего давления газовой фазы.

Ключевые слова: газосиликат, ячеистая структура, порообразование, баланс сил, давление газовой фазы.

Введение. Благодаря многочисленным эксплуатационным достоинствам ячеистый бетон на сегодня считается одним из самых востребованных строительных материалов. При этом зачастую предпочтение отдается ячеистым силикатным бетонам автоклавного твердения, которые при прочих равных условиях обладают относительно высокими физико-техническими показателями. В настоящее время наблюдается общая тенденция уменьшения плотности получаемых изделий до 400-300 кг/м³ и, соответственно, повышения их теплоизолирующих свойств. Однако, как известно, зависимость между плотностью и прочностью ячеистых бетонов в диапазоне плотностей 100-600 кг /м³ нелинейна, и в интервале плотностей от 300 кг/м³ до 1200 кг/м³ графически её можно отобразить в форме кривой параболического характера. Особенно значительное снижение прочности наблюдается для изделий с плотностью менее 600 кг/м³, что связано с увеличением количества пор в единице объема, изменением упаковки пор в пространстве и такими нежелательными для макроструктуры явлениями, как увеличение числа пор, сообщающихся между собой, значительными отклонениями от сферичности и др. [1].

Таким образом, в технологии производства ячеистых бетонов с плотностью ниже 600 кг/м³, проблема повышения качества изделий наиболее актуальна на стадии формирования макроструктуры, а именно на стадии порообразования. При этом даже на передовых предприятиях по производству ячеистых силикатных бетонов имеют место трудности, связанные с обеспечением стабильности физико-технических характеристик получаемых изделий. Для литьевой технологии формования, как наиболее распространенной, действенное управление процессом порообразования возможно лишь посредством изменения рецептуры. Данное обстоятельство делает литьевую технологию формования инерционной и не позволяет оперативно управлять процессом порообразования. Кроме того, в зависимости от свойств сырьевых материалов, зачастую область оптимальных дозировок компонентов является довольно узкой.

Экспериментальная часть. Процесс порообразования определяется протеканием сложных физико-химических процессов гидратации извести и цемента с изменением реологических характеристик смеси и взаимодействием гидроксида кальция с алюминием, обеспечивающим газовыделение. При этом определяющим фактором, от которого зависят основные показатели макроструктуры, является согласованность протекания процессов газовыделения и изменения реологических характеристик смеси во времени. На соотношение этих показателей большое влияние оказывают: величина водотвердого отношения, соотношение компонентов, удельная поверхность кремнеземистого компонента,

скорость и температура гашения извести, количество и вид добавок-регуляторов твердения, сроки схватывания цемента, его минералогическим состав, температура воды затворения, температура окружающей среды, количество и вид поверхностно-активных веществ, характеристики алюминиевой пудры, ее активность, удельная поверхность, а также рН среды и др. Однако, как показывает практический опыт, очень трудно учесть все эти факторы, и зачастую процесс отклоняется от намеченного пути [1].

Поэтому нами была предпринята попытка отыскать и обосновать дополнительный эффективный управляющий фактор, обеспечивающий повышение стабильности процесса порообразования на стадии формования газосиликатных изделий.

Для решения поставленной задачи были проанализированы все внутренние и внешние факторы, определяющие процесс порообразования. Результаты такого анализа представлены в виде схемы функциональных связей (рис. 1). При этом в центре схемы представлен баланс сил, определяющих образование газового пузырька. Факторы, определяющие этот процесс, разделены на 2 категории: способствующие росту пор и препятствующие их развитию. С точки зрения рецептуры, процесс порообразования определяется:

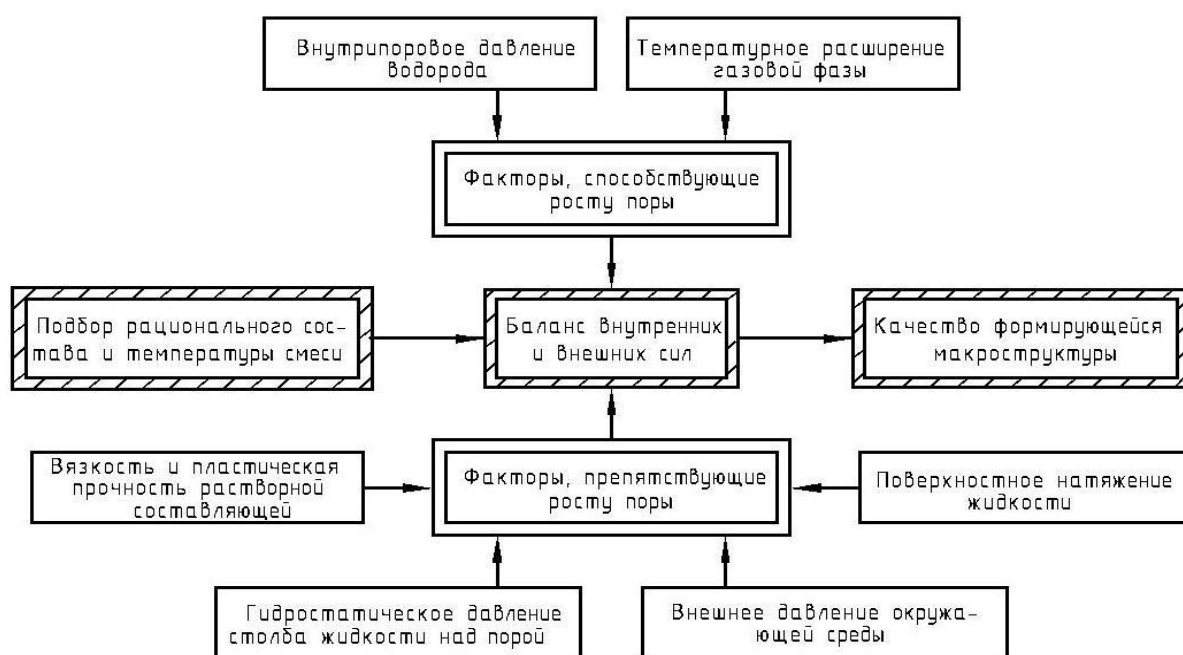


Рис. 1. Структура факторов, определяющих баланс внутренних и внешних сил, действующих на формирующиеся поры

С позиций физико-химической механики баланс внутренних и внешних сил имеет определяющее значение в протекании процесса порообразования. Рассмотрим баланс давлений, действующих на газовый пузырек в процессе вспучивания смеси. Для анализа процесса вспучивания нами предложена модель газовой поры, представленная на рис. 2.

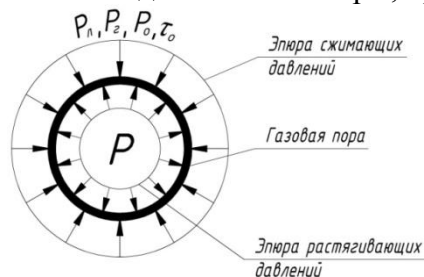


Рис. 2. Модель газовой поры

Газовая пора в данном случае будет испытывать следующие давления:

$P_{\text{л}} = 2\sigma/r$ – давление Лапласа; $P_{\text{г}} = \rho gh$ – гидростатическое давление; P_0 – давление, создаваемое на свободной поверхности; τ_0 – сопротивление, равное предельному напряжению сдвига; P – давление газовой фазы внутри поры.

В процессе порообразования формовочной смеси для ячеистого силикатного бетона, соотношение растягивающих и сжимающих давлений изменяется во времени, изменяется и степень влияния каждого фактора на баланс давлений в пузырьке. Этот сложный процесс порообразования целесообразно рассматривать по 3-м стадиям:

Первая стадия включает зарождение мельчайших газовых пузырьков. На данной стадии в результате взаимодействия гидроксида кальция и алюминия газовые пузырьки размером менее 20 мкм образуются в первую очередь на дефектных участках частиц алюминиевой пудры. На этом этапе основным фактором, препятствующим росту пузырьков, является поверхностное натяжение водного раствора (составляющая $P_{\text{л}}$ в рассматриваемом балансе давлений), которое для малых радиусов пор составляет значительную величину – около 0,4МПа. Баланс определяется подвижным равновесием внутрипорового (газового) давления и давления Лапласа, обусловленного поверхностным натяжением жидкой фазы на границе газовой сферы. На этой стадии зарождения газовых пор влияние атмосферного и гидростатического давлений несущественно. Заметно облегчить зарождение и первоначальный рост газовых пор можно путем введения раствора ПАВ, позволяющего существенно снизить поверхностное натяжение жидкой фазы. Кроме того, введение ПАВ способствует образованию мелких не сливающихся между собой пузырьков.

Вторая стадия характеризуется активным ростом газовых пузырьков, обеспечивающим вспучивание смеси. На данной стадии в результате температурной интенсификации реакции взаимодействия алюминия со щелочью происходит интенсивное газовыделение, наблюдается активный прирост объема вспучиваемой смеси. При этом внутрипоровое давление, обеспечивающее рост пор, превышает результирующее давление, препятствующее росту. На данной стадии в той или иной степени проявляют себя все рассматриваемые составляющие баланса давлений. Однако, в процессе интенсивного роста пор наиболее весомое значение имеет вязкость растворной составляющей, кинетика изменения которой должна быть согласованна во времени с кинетикой газовыделения. Зачастую в процессе порообразования вследствие нестабильности свойств сырьевых компонентов вязкость растворной составляющей не достаточна для удерживания крупных пор в объеме смеси, что приводит к так называемому «ложному кипению» с интенсивной потерей газа и повышением плотности изделий. Это нежелательное явление можно в значительной степени предотвратить за счет приложения внешнего избыточного давления газовой среды, действующего на свободную поверхность формируемого изделия и тем самым уменьшить подъемную силу пор, их радиус и в конечном итоге оперативно устранить рассматриваемый вид брака. К концу 2-й стадии определяющее значение в балансе давлений имеет пластическая прочность растворной составляющей, а наименьшее давление Лапласа.

Третья стадия характеризуется стабилизацией образовавшейся структуры за счет схватывания растворной составляющей. Данную стадию порообразования можно рассматривать как наиболее важную с точки зрения получения бездефектной структуры. На этой стадии в результате гидратационных процессов пластическая прочность растворной составляющей заметно повышается, межпоровые перегородки теряют пластичность, поэтому, если имеет место продолжающееся газовыделение и температурное расширение газовой фазы, неокрепшие мембраны разрушаются, дефектность макроструктуры повышается, заметно снижаются физико-механические показатели затвердевшего газобетона. Устойчивость образующихся ячеистых пор будет обеспечена, если растягивающие напряжения в межпоровых перегородках, обусловленные внутренним давлением газовой фазы, будут компенсированы результирующей сжимающей внешней

давлений вплоть до приобретения требуемой начальной прочности [3, 4]. Среди сжимающих внешних давлений основная роль должна принадлежать искусственно создаваемому давлению внешней газовой фазы.

С целью подтверждения вышеизложенных теоретических положений были проведены экспериментальные исследования, направленные на изучение влияния баланса внутренних и внешних сил, изменяемого за счет внешнего давления газовой среды, на формирование ячеистой структуры силикатного бетона.

Первоначально был поставлен 3-х факторный эксперимент и выявлены области оптимальной рецептуры относительно качества формирующейся макроструктуры и прочностных характеристик. В качестве изменяемых факторов выступали: водотвердое отношение, активность сырьевой смеси, дозировка замедлителя гидратации – полуводного гипса. За показатель качества макроструктуры на данной стадии исследований был принят показатель воздухопроницаемости. Результатом эксперимента стало выявление различных областей формирования ячеистой структуры в зависимости от активности сырьевой смеси, водотвердого отношения и дозировки гипса. Следует отметить, что оптимум относительно прочностных показателей совпал с оптимумом относительно воздухопроницаемости образцов.

Далее, с целью определения диапазона варьирования внешнего избыточного противодействия, был поставлен эксперимент по определению внутрипорового давления для составов оптимальной и неоптимальной рецептуры. Для этого была сконструирована установка по определению кинетики газовыделения, схема и изображение которой приведено на рис. 3.

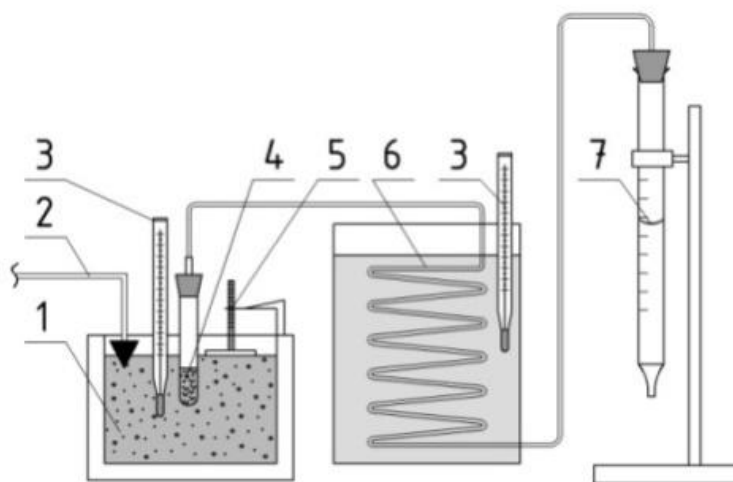


Рис. 3. Установка для определения кинетики порообразования: принципиальная схема

Для определения усредненного избыточного давления внутри пор в форму со вспучивающейся смесью 1 погружался сосуд с навеской смеси того же состава 4. В таком случае обеспечивались одинаковые температурные условия протекания процесса газовыделения и расширения газовой фазы. Сосуд соединялся со змеевиком холодильника 6, в котором выделяющийся газ охлаждался до температуры окружающей среды. Для определения объема выделившегося газа служила бюретка 7, по которой перемещался мениск жидкости с малым поверхностным натяжением. При этом контролировалась температура массива и холодильника при помощи ртутного термометра 3, а также высота

поднятия массива по уровнемеру 5 и пластическая прочность по показаниям конического пластометра 2.

На рис. 4 приведены графики изменения контролируемых параметров для оптимального и неоптимального составов. Из полученных графиков видно, что для неоптимальных рецептов сырьевой смеси рост пластической прочности опережает темп газовыделения, в результате чего в неокрепших порах развивается деструктивное внутреннее давление – до 0,15-0,25 кгс/см².

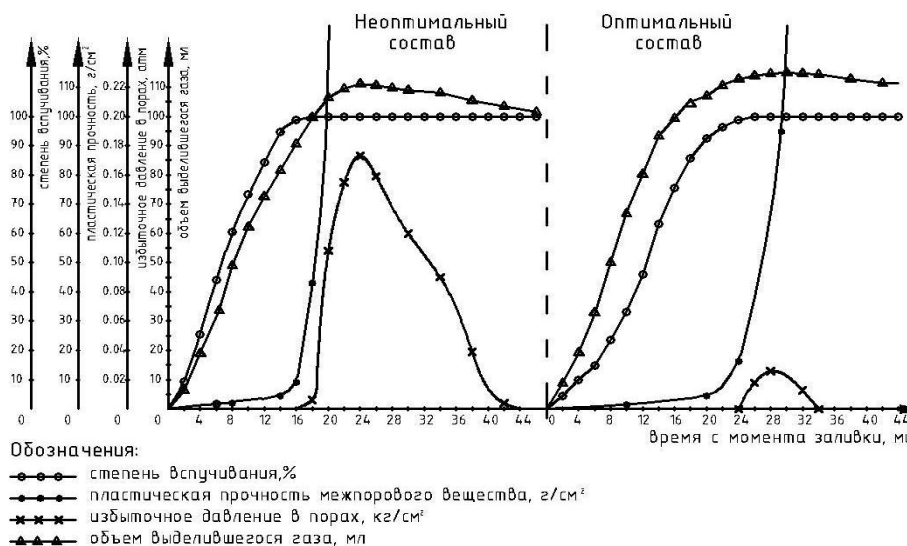


Рис. 4. Изменение контролируемых параметров во времени

Для нейтрализации влияния деструктивного внутрипорового давления в последующих опытах к формуемой смеси прикладывалось внешнее противодавление газовой среды. С этой целью вспучивание ячеистобетонной смеси осуществлялось в герметичной форме специальной конструкции. При этом избыточное давление создавалось при помощи ручного компрессора согласно полученным графикам изменения внутрипорового давления (рис 4). После автоклавной обработки и подготовки образцов определялись основные характеристики макроструктуры газосиликата и физико-механические свойства. При этом были задействованы методики исследования характеристик пористой структуры с компьютерным анализом растровых изображений при помощи разработанного нами программного комплекса. Некоторые результаты испытаний показаны на рис. 5.

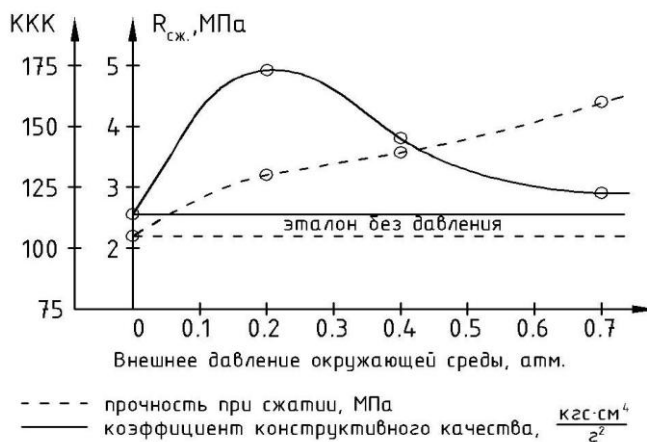


Рис. 5. График зависимости предела прочности при сжатии и коэффициента конструктивного качества (ККК) газосиликата от величины внешнего давления газовой среды

Из рис. 5 видно, что в результате приложения внешнего давления газовой среды, прочность газосиликата заметно возрастает, и повышается с увеличением величины давления. При этом с одной стороны прирост прочности обеспечивается за счет уменьшения влияния деструктивного внутреннего давления, а с другой стороны, за счет возрастания средней плотности образцов, формируемых под действием избыточного давления окружающей среды. Поэтому, в данном случае, наиболее объективной характеристикой является коэффициент конструктивного качества, максимум которого приходится на величину внешнего давления 0,2 МПа, что подтверждает гипотезу о необходимом балансе растягивающих и сжимающих напряжений в газовых порах на стадии формирования.

Выводы. Таким образом, полученные результаты показали, что использование внешнего противодействия позволяет снизить влияние деструктивных процессов на стадии формирования газосиликата. В результате вспучивания смеси в закрытой форме под давлением удалось получить прирост прочности газосиликата до 40 % по сравнению с равноплотными образцами, заформованными по обычной технологии (рис. 5). При этом образуется более качественная макроструктура, характеризующаяся равномерным распределением газовых пор в пространстве, уменьшением их диаметра, повышением качества межпоровых перегородок, что в свою очередь приводит к повышению прочности газосиликата при равной плотности.

Список литературы

1. Меркин А.П., Филин А.П., Земцов Д.Г. Формирование макроструктуры ячеистых бетонов // Строительные материалы. - 1963, №12. - С 10-12.
2. Федин А.А., Шмитько Е.И. Исследование процессов формирования макроструктуры силикатного ячеистого бетона. - Воронеж: изд-во ВГУ, 1970. - С 66-78.
3. Куннос Г.Я. Элементы технологической механики ячеистых бетонов // Рига: Зинатне, 1976. - С. 12-31.
4. Шмитько Е. И., Резанов А. А. Управление процессом формирования макроструктуры газосиликата через фактор внешнего давления газовой среды // Матер. 4-й Междунар. научн. - технич. конф. «Наука, техника и технология XXI века». - Нальчик, 2009. - С. 433-438.

Резанов Александр Александрович – ассистент кафедры «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: rezanovss@mail.ru; тел: (473)2719559.

Бедарев Анатолий Андреевич – аспирант кафедры «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: bedarev@ogent.net; тел: (473)2719559.

Шмитько Евгений Иванович, д.т.н., профессор кафедры «Технология строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел 7(473)2719559.

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 699.81

К.А. Скляр, С.А. Колодяжный, Д.А. Драпалюк

МЕТОД РАСЧЕТА РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ МЕСТНОЙ И ОБЩЕОБМЕННОЙ ВЕНТИЛЯЦИИ

Проблема интенсификации систем вентиляции в производственных помещениях, учитывающая эффективные способы проектирования местной и общеобменной вентиляции, позволит улучшить качество внутреннего воздуха, которое обеспечит здоровье работающему персоналу, чистоту промышленных площадок, и одновременно снизит затраты на энергоресурсы. В рамках данной работы на основании проведенных исследований и моделирования работы местной вытяжной вентиляции от технологического оборудования в производственных помещениях разработан метод расчета нормируемых параметров внутреннего воздуха и рациональных режимов работы местной и общеобменной вентиляции.

Ключевые слова: общеобменная вентиляция, местная вентиляция, вредные вещества

Введение. Как показывают результаты обследования, концентрация вредных веществ в воздухе и выбросы в атмосферу превышают предельно допустимые значения [1, 2]. При обследовании цехов наблюдается значительные перепады температуры и влажности. В связи с этим возникает необходимость выявления рациональной схемы вентиляции, обеспечивающей нормальные метеорологические и санитарно-гигиенические условия в производственных помещениях, совершенствование работы местной вытяжной вентиляции.

Существующие принципы и методы расчета промышленной вентиляции не учитывают в достаточной мере комплексного воздействия на параметры воздушной среды помещений таких факторов, как: молекулярной массы газообразных взрывопожароопасных веществ, геометрических размеров и конструкций ограждений помещения, режимов работы технологического оборудования, потоков теплоты и вредных веществ, выделяющихся из оборудования, кратности воздухообмена, скорости истечения приточного воздуха из воздухораспределителей и способов организации воздухообмена.

Проблема интенсификации систем вентиляции в производственных помещениях, учитывающая эффективные способы проектирования местной и общеобменной вентиляции, является весьма актуальной, так как позволит улучшить качество внутреннего воздуха, которое обеспечит здоровье работающему персоналу, чистоту промышленных площадок, и одновременно снизит затраты на энергоресурсы.

Экспериментальная часть. На основании проведенных исследований и моделирования работы местной вытяжной вентиляции [3] от технологического оборудования в производственных помещениях разработан метод расчета нормируемых параметров внутреннего воздуха и рациональных режимов работы местной и общеобменной вентиляции.

Основные этапы расчета следующие:

1.1. Определяется максимальное количество технологического оборудования для рассматриваемого объекта по формуле:

$$\beta = \frac{2lb}{l+b \cdot H-h}, \quad (1)$$

где l, b, h – линейные (габаритные) размеры оборудования, м.

Геометрический симплекс β учитывает относительные размеры источника выделения вредных веществ и помещения [4].

1.2. В зависимости от работы технологического оборудования и выделяющихся вредных веществ задаемся конструкциями местных отсосов в местах газовыделений.

1.3. Определяется количество газообразных вредных веществ, поступающих в помещение от оборудования с учетом эффективной работы местных отсосов.

От оборудования, находящегося в эксплуатации, при коэффициенте негерметичности m по результатам промышленных испытаний:

$$G = \eta F P_1 \sqrt{\chi \left(\frac{2}{\chi+1} \right)^{\frac{\chi+1}{\chi-1}}} \sqrt{\frac{\mu}{RT_1}} \left(1 - \eta \frac{F(1-m)}{2} \cdot \frac{1}{V_0} \sqrt{\chi \left(\frac{2}{\chi+1} \right)^{\frac{\chi+1}{\chi-1}}} \sqrt{\frac{RT_1}{m}} \cdot t \right)^{\frac{1+m}{1-m}} \quad (2)$$

где η – коэффициент эффективности местной вытяжной вентиляции; F – площадь сечения отверстия, м²; P – текущее давление внутри оборудования, Па, индекс 1 относится к начальным параметрам газа в оборудовании; χ – показатель адиабаты; μ – коэффициент расхода отверстия; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); V_0 – текущий удельный объем истекающего газа; T_1 – начальная абсолютная температура газа в оборудовании, К; t – температура в рабочей зоне, °С; m – молярная масса, кг/кмоль.

От нового оборудования, при коэффициенте негерметичности, полученном по результатам испытаний в заводских условиях:

$$G_i = 3,77 \cdot 10^{-2} \eta m P V \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (3)$$

где $m = 0,001-0,005$; V – текущий удельный объем истекающего газа, м³/кг; M – молекулярный вес газа в оборудовании; T – абсолютная температура газов или паров в оборудовании, К.

1.4. Определяется показатель режима работы технологического оборудования при его максимальной загруженности.

В процессе эксплуатации режим работы оборудования имеет динамический характер. Зависимость воздухообмена от количества выделяющихся вредных веществ из оборудования, работающего под давлением, представлена на рисунке.

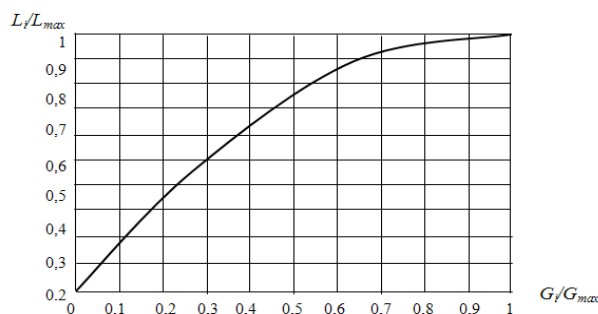


Рис. Зависимость относительного воздухообмена от относительного количества вредных веществ, выделяющихся из оборудования, работающего под давлением

Выводы. С уменьшением количества выделяющихся вредных веществ от технологического оборудования уменьшается и количество необходимого вентиляционного воздуха для поддержания нормируемых параметров микроклимата в помещениях.

Список литературы

1. Гинцбург Э.Я. Расчет отопительно-вентиляционных систем с помощью ЭВМ. - М.: Стройиздат, 1979. - 183 с.
2. Батурин В.В., Акинчев Н.В. Моделирование механической и естественной вентиляции типовой серии электролиза алюминия // Сб. науч. трудов институтов охраны труда ВЦСПС. - №3. - М.: Профиздат, 1961. - С.18 – 21.
3. Богословский В.Н., Поз М.Я. Теплофизика аппаратов утилизации теплоты систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. - М.: Стройиздат, 1983. - 320 с.
4. Нестационарные процессы формирования системами вентиляции воздушных потоков в помещениях / В.Н. Мелькумов, С.Н. Кузнецов, А.В. Черемисин, К.А. Скляров // Известия ОрелГТУ. Сер. «Строительство. Транспорт». - 2007. - № 3-15(537). - С. 36-39.

Скляров Кирилл Александрович – к.т.н., доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Колодяжный Сергей Александрович – к.т.н., доцент, декан факультета Инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Драпалюк Дмитрий Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

К.А. Скляр, М.Д. Грошев, К.Н. Сотникова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В СООБЩАЮЩИХСЯ ПОМЕЩЕНИЯХ

В рамках данной статьи рассмотрено распространение дымовых газов по помещениям, смежных с помещением, в котором развился пожар. Разработана математическая модель полей концентраций дымовых газов в сообщающихся помещениях.

Ключевые слова: дымовые газы, коэффициент турбулентного обмена, турбулентный поток, математическая модель полей концентраций дымовых газов

Введение. Для возникновения и развития пожара необходимы определенные внешние условия, способствующие появлению и развитию горения, и горючая среда. При горении происходит сложное химическое превращение вещества с выделением тепловой энергии, которая, не успевая рассеиваться в окружающей среде, вызывает поддержание на определенном уровне или дальнейшее усиление интенсивности данного процесса. Очаг пожара чаще всего возникает при появлении в пожароопасной среде иницирующего локального источника теплоты. Развитию пожара способствует приток воздуха, обогащенного кислородом, а также определенное размещение горючего материала.

Теоретическая часть. Рассмотрим распространение дымовых газов по помещениям, смежным с помещением, в котором развился пожар, рис. 1.

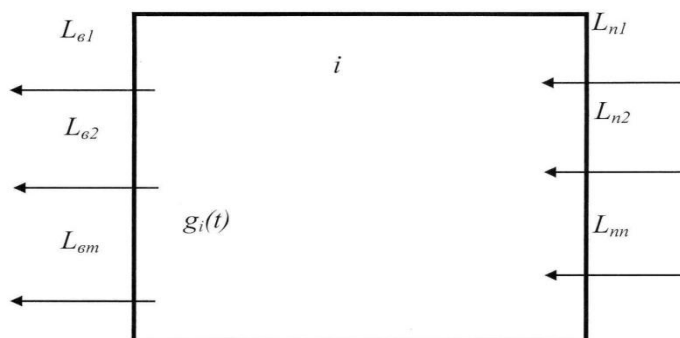


Рис. 1. Схема воздухообмена i -го помещения: L_{ei} - объем воздуха, удаляемого из помещения, $\text{м}^3/\text{с}$; L_{ni} - объем воздуха, перетекающего из n -го помещения в i -е помещение, $\text{м}^3/\text{с}$; $g_i(t)$ - интенсивность источника дымовых газов, $\text{мг}/\text{с}$.

Составим дифференциальное уравнение материального баланса по дыму для i -го помещения.

Изменение массы вредных веществ в помещении за время dt составит:

$$V_i dc_i, \tag{1}$$

где V_i – объем помещения, м^3 , c_i – концентрация дымовых газов, $\text{мг}/\text{м}^3$.

Масса дымовых газов, поступающая в помещение от источника дыма:

$$g_i(t)dt . \quad (2)$$

Масса дымовых газов, поступающих с воздухом, перетекающим из смежных помещений:

$$\sum_n L_{ni} c_n dt . \quad (3)$$

Масса дымовых газов, поступающих через открытые проемы из смежных помещений за счет турбулентного обмена:

$$\sum_n \frac{A_i + A_n}{2l_{in}} S_{in} (c_n - c_i) dt , \quad (4)$$

где A - средний по помещению коэффициент турбулентного обмена, определяемый по методике, изложенной в [1], m^2/c ; S - площадь проема между помещениями, m^2 ; l_{in} - расстояние между геометрическими центрами помещений, m .

Масса дымовых газов, удаляемая с воздухом, перетекающим в смежные помещения:

$$\sum_n L_{bi} c_i dt . \quad (5)$$

Приравняв изменение массы дыма в помещении к количеству дыма, поступающему в помещение и удаляемому из помещения, получим:

$$V_i dc_i = \sum_n L_{ni} c_n dt + \sum_n \frac{A_i + A_n}{2l_{in}} S_{in} (c_n - c_i) dt - \sum_n L_{bi} c_i dt + g_i(t) dt . \quad (6)$$

Преобразуя, получим:

$$\frac{dc_i}{dt} + k_i c_i = \frac{g_i(t)}{V_i} . \quad (7)$$

Записывая уравнение (7) для каждого помещения и преобразуя, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$C' = KC + G . \quad (8)$$

Начальными условиями для решения системы (8) будут концентрации в помещениях в начальный момент времени C_0 .

Начальными условиями для решения системы (3) будут концентрации дымовых газов в помещениях в начальный момент времени $C_0 = 0$.

Коэффициент турбулентного обмена определяется по формуле:

$$A = 0,25 \varepsilon^{\frac{1}{3}} l^{\frac{4}{3}} \quad (9)$$

Количество кинетической энергии ε , переходящей от главного движения к турбулентным пульсациям и диссипируемой в единице массы среды в единицу времени, является существенной характеристикой турбулентного потока.

Энергия приточных струй, отнесенная к единице массы воздуха помещения и к единице времени, составляет:

$$\varepsilon_{nc} = \sum_n \frac{M\alpha v^2}{2M_n} \quad (10)$$

где M – масса воздуха, подаваемого в помещение за 1 сек, кг·сек/м; α – поправочный коэффициент на скоростное давление; v – средняя скорость выхода воздуха из приточных отверстий, м/сек; M_n – масса воздуха в объеме помещения, кг·сек²/м.

Количество механической энергии (в м²/сек), вносимой в воздух помещения тепловыми струями и затухающей струей в единице массы воздуха в единицу времени, может быть определено по формулам, приведенным в [2]:

$$\varepsilon_{mc} = C_7 \frac{Q}{\rho} z, \quad (11)$$

где Q – теплонапряженность, кДж/(м³·сек); C_7 – коэффициент, принимаемый по [2].

Выводы. Таким образом, получена математическая модель полей концентраций дымовых газов в сообщающихся помещениях, состоящая из дифференциальных уравнений в частных производных для помещения, в котором возник пожар и обыкновенных дифференциальных уравнений для смежных помещений.

Список литературы

1. Эльтерман В.М. Вентиляция химических производств. - М.: Химия, 1980. - 284 с.
2. Богословский В.Н., Поз М.Я. Теплофизика аппаратов утилизации теплоты систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. - М.: Стройиздат, 1983. - 320 с.
3. Батулин В.В., Эльтерман В.М. Аэрация промышленных зданий. - М.: Госстройиздат, 1963. - 320 с.
4. Беляев К.В., Никулин Д.А., Стрелец М.Х. Моделирование трехмерных процессов вентиляции на основе решения уравнений Рейнольдса // Математическое моделирование. - 1998. - Т. 1- С. 71-86.
5. Мелькумов В.Н., Склярков К.А., Климентов А.В. Математическая модель вентиляционных процессов в помещениях сложной конфигурации. - Вестник ВГТУ. Серия Энергетика. - 2006. - Т. 2, № 6. - С. 53-55.

б. Мелькумов В.Н., Климентов А.В., Скляр К.А. Исследование влияния перегородок на вентиляционные потоки в помещении. Вестник ВГТУ. Серия Энергетика. – 2006. - Т. 2, № 6. - С. 8-10.

Скляр Кирилл Александрович – к.т.н., доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Грошев Михаил Дмитриевич – доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Сотникова Ксения Николаевна – к.т.н., старший преподаватель кафедры Теплогазоснабжения и нефтегазового дела доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

К.Н. Сотникова, И.И. Переславцева, О.Н. Филатова

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАГРУЗКИ НАСОСОВ В СИСТЕМЕ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

В работе предложена зависимость удельного расхода воды от степени загрузки насоса. Разработан алгоритм отыскания оптимальной нагрузки насоса. По определенному оптимальному варианту распределения нагрузки с минимальным расходом воды определяются соответствующие КПД работы насосов.

Ключевые слова: система пожаротушения, удельный расход воды, оптимальный вариант распределения нагрузки, КПД работы насосов

Теоретическая часть. Способы расчета различных параметров системы пожаротушения достаточно исследованы и широко освещены в специальной научной и технической литературе.

Количество насосов заданной производительности, необходимое для тушения объекта в расчетном режиме, определяется соотношением:

$$n(\tau_c) = \frac{N(\tau_c)}{N_q^{к/а номин}}, \quad (1)$$

где $N(\tau_c)$ – значение объема жидкости, вырабатываемого установкой для тушения пожара, соответствующее системному времени моделирования τ_c ; $N_q^{к/а номин}$ – номинальная производительность одного насоса, л. Величина $n(\tau_c)$ (при нецелых числах округляется в большую сторону) показывает правильность выбора числа используемых насосов.

Количество насосов, необходимых для тушения объекта при различных климатических параметрах, может быть различным. Очевидно, что в этом случае стоит задача выбора числа насосов и их нагрузки такими, чтобы расход воды в целом по системе был минимальным [1].

Экспериментальная часть. В работе предложена зависимость удельного расхода воды от степени загрузки насоса. Аппроксимация функции удельного расхода воды описывается выражением вида [2]:

$$b_{y\partial} = (a_0 x^3 - a_1 x^2 - a_2 x)^{-1}, \quad (2)$$

где x – коэффициент загрузки насоса, %; a_0, a_1, a_2 – коэффициенты, индивидуальные для каждого насоса.

Рабочая зона насоса в модели по умолчанию принята от 30 % до 100 % нагрузки насоса, однако, при необходимости модель позволяет изменять границы рабочей зоны.

Алгоритм отыскания оптимальной нагрузки насоса построен на следующем принципе. Общая нагрузка системы пожаротушения $N_q^{ПИТ}$ делится на номинальную мощность насоса источника:

$$k = \frac{N_q^{ТИТ}}{N_q \cdot \frac{k}{a} \text{ номин}} \quad (3)$$

Отыскание оптимального распределения нагрузки между насосами источника (двумя и более) производится моделью аналитически по формулам (3-5). Для двух насосов ($100 \% < k < 200 \%$) при нагрузке первого, равного q_1 (%), второго - q_2 (%) определяется минимальная нагрузка q_{\min} (%).

$$\begin{cases} q_1 = q_{\min}; q_2 = k - q_1 \\ q_1 = q_{\min} + I; q_2 = k - q_1, \\ \dots\dots\dots \\ q_1 = 100\%; q_2 = q_{\min} \end{cases} \quad (4)$$

По всем вариантам распределения нагрузок между насосами модель вычисляет суммарный удельный расход воды $b_{\Sigma}^{уд}$ для всех насосов и находит его минимальное значение. По определенному оптимальному варианту распределения нагрузки с минимальным расходом воды определяются соответствующие КПД работы насосов.

Далее расчет производится по формулам (5). После отыскания режима с минимальным расходом воды производится сравнение суммарного расхода воды при работе двух и трех насосов и выбирается вариант с наименьшими затратами воды.

$$\begin{cases} q_1 = q_{\min}; q_2 = k - q_3 - q_1; q_3 = q_{\max} \\ q_1 = q_{\min} + I; q_2 = k - q_3 - q_1; q_3 = q_{\max} \\ \dots\dots\dots \\ q_1 = k - q_{\max} - q_{\min}; q_2 = q_{\min}; q_3 = q_{\max} \\ q_1 = q_{\max}; q_2 = q_{\min}; q_3 = k - q_1 - q_2 \\ q_1 = q_{\max}; q_2 = q_{\min} + I; q_3 = k - q_1 - q_2 \\ \dots\dots\dots \\ q_1 = q_{\max}; q_2 = k - q_{\max} - q_{\min}; q_3 = q_{\min} \\ q_1 = k - q_2 - q_3; q_2 = q_{\max}; q_3 = q_{\min} \\ q_1 = k - q_2 - q_3; q_2 = q_{\max}; q_3 = q_{\min} + I \\ \dots\dots\dots \\ q_1 = q_{\min}; q_2 = q_{\max}; q_3 = k - q_1 - q_2 \end{cases} \quad (5)$$

где q_i – доля загрузки i -го насоса, N – максимально возможное количество котлов, используемых в системе пожаротушения.

Выводы. Исходя из минимальной загрузки (по умолчанию - 30 % номинальной мощности насоса), определяется его максимально возможная нагрузка. Необходимо отметить, что в данном случае имеет место инвариантность включения насосов в работу. Например, при $k > 130 \%$ модель просчитывает вариант с работой двух насосов, а также вариант включения в работу третьего насоса. Для двух насосов ($100\% < k < 200 \%$) при

нагрузке первого, равного q_1 (%), второго – q_2 (%) определяется минимальная нагрузка q_{\min} (%).

По всем вариантам распределения нагрузок между насосами модель вычисляет суммарный удельный расход воды $b_{y\partial}^{\Sigma}$ для всех насосов и находит его минимальное значение.

По определенному оптимальному варианту распределения нагрузки с минимальным расходом воды определяются соответствующие КПД работы насосов.

При работе трех насосов для покрытия нагрузки определяется максимально возможная загрузка каждого q_{\max} (%).

После отыскания режима с минимальным расходом воды производится сравнение суммарного расхода воды при работе двух и трех насосов и выбирается вариант с наименьшими затратами воды.

Список литературы

1. Советов Б.Я., Яковлев С.А. Моделирование систем.- М.: Высшая школа, 1998.
2. Головина Е.Ю. Архитектура интеллектуальной системы поддержки принятия решений, построенной на базе логико-семиотического аппарата / Доклады международной конференции "Информационные средства и технологии" // МЭИ, МГТУ "Станкин" . - 2002. - С. 10-13.

Сотникова Ксения Николаевна – к.т.н., старший преподаватель кафедры Теплогазоснабжения и нефтегазового дела Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473) 2715321.

Переславцева Инна Игоревна – аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Филагова Оксана Николаевна – аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

О.Н. Филатова, К.А. Скляр, Е.А. Сушко

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

Процесс распространения взрывопожароопасных вредных веществ тяжелее воздуха в производственных помещениях с незначительными удельными теплоизбытками в настоящий момент все еще остается мало изученным. Совершенствование метода расчета установки газоанализаторов в производственных помещениях с выделениями взрывопожароопасных веществ тяжелее воздуха от технологического оборудования, позволит улучшить противопожарную защиту и одновременно снизить степень риска работающего персонала. В рамках данной работы построена математическая модель полей концентраций нестационарных источников вредностей, учитывающая неравномерность распределения скоростей воздуха и коэффициентов турбулентного обмена по объемам помещений.

Ключевые слова: взрывопожароопасные вредные вещества, поля концентрации, матрица приведенных кратностей, уравнение материального баланса

Уровень пожарной опасности производственных объектов за прошедший период повысился в несколько раз, что не нашло адекватного отражения в новых методиках и нормативной базе [1, 2].

Процесс распространения взрывопожароопасных вредных веществ тяжелее воздуха в производственных помещениях с незначительными удельными теплоизбытками (до 30 Вт/м³) остается все еще мало изученным. Проблема совершенствования метода расчета установки газоанализаторов в производственных помещениях с выделениями взрывопожароопасных веществ тяжелее воздуха от технологического оборудования является весьма актуальной, так как позволит улучшить противопожарную защиту и одновременно снизить степень риска работающего персонала.

Рассмотрим построение математической модели полей концентраций нестационарных источников вредностей, учитывающей неравномерность распределения скоростей воздуха и коэффициентов турбулентного обмена по объемам помещений.

Запишем уравнение турбулентного обмена для источника вредностей:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} A_c \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} A_c \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} A_c \frac{\partial c}{\partial z} = f \quad x, y, z, t, \quad (1)$$

где u, v, w – скорость воздушного потока по направлениям; A_c – коэффициенты турбулентного обмена; c – концентрация взрывопожароопасных веществ в воздухе.

Решение уравнения (1) можно записать в векторно-матричной форме:

$$\dot{Q} = KQ + F(t). \quad (2)$$

Матрица приведенных кратностей K описывает массообмен в изучаемом объеме. Каждому способу и величине воздухообмена соответствует своё распределение воздушных

потоков и коэффициентов турбулентного обмена, а следовательно, и своя постоянная матрица K . Начальным условием для решения системы является: $t = 0, Q = Q_0$, где Q_0 – столбец, составленный из начальных концентраций в объемах, т.е. из значений концентраций в начальный момент времени t_0 . Вектор-функция $F(t)$ описывает интенсивность выделения вредностей технологическим оборудованием с учетом размещения источников вредностей в вентилируемом помещении.

Математическую модель динамики полей концентраций нестационарных источников можно получить, если для исследуемого помещения или системы сообщающихся между собой помещений известен коэффициент неравномерности концентрации по высоте помещения, определяемый по формуле

$$\eta = \frac{C_2 - C_n}{C_g - C_n}, \quad (3)$$

где C_2 – концентрация срабатывания газоанализатора, мг/м³; C_n – концентрация в приточном воздухе, мг/м³; C_g – концентрация в удаляемом из помещения воздухе, мг/м³.

Значение коэффициента зависит от способа воздухообмена, типа воздухораспределительного устройства, взаимного расположения приточных и вытяжных отверстий относительно источников взрывопожароопасных веществ и ряда других факторов [3]. Выразим концентрацию срабатывания газоанализаторов:

$$C_2 = C_n + (C_g - C_n)\eta. \quad (4)$$

Рассмотрим систему из n сообщающихся между собой объемов и помещений. Допустим, что воздух может перетекать из одного помещения (объема) в другое. Составим уравнение материального баланса по вредности 1-го объема:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n c_{ej} L_{ij}^{ng} dt + \sum_{j=1}^n c_j L_{ij}^n dt + \sum_{j=1}^n A_{ij} \frac{S_{ij}}{l_{ij}} c_j - c_i dt + G t dt - \\ - \sum_{j=1}^n c_{ej} L_{ij}^{gg} dt - \sum_{j=1}^n c_i L_{ij}^g dt = V_i dc_i. \end{aligned} \quad (5)$$

где c_{ej} – концентрация вредности в верхней зоне j -го помещения, мг/м³; c_j – концентрация вредности в рабочей зоне j -го помещения, мг/м³; c_i – концентрация вредности в i -м помещении, мг/м³; L_{ij}^{ng} – приток из верхней зоны j -го помещения, м³/с; L_{ij}^n – вытяжка из верхней зоны i -го помещения, м³/с; L_{ij}^{gg} – вытяжка из рабочей зоны i -го помещения, м³/с; A_{ij} – средний коэффициент турбулентного обмена помещений i и j , м²/с; S_{ij} – площадь проема между помещениями i и j , м²; l_{ij} – расстояние между центрами объемов помещений i и j , м; $G(t)$ – количество вредностей, выделяемых источником вредностей, мг/с.

В левой части уравнения (5) находятся члены, определяющие количество вредности, поступающее в помещение с приточным воздухом, переносимое турбулентным обменом из соседних помещений, выделяющееся из оборудования и удаляемое с приточным воздухом за время dt . Разность поступления и удаления вредности за время dt равна изменению его содержания. Подставляя значение C_2 из выражения (4) в уравнение (5) получим:

$$\sum_{g=1}^n [c_{nj} + c_j - c_{nj}] \eta_{L_j} L_{ij}^{ng} dt + \sum_{j=1}^n c_j L_{ij}^n dt + \sum_{j=1}^n A_{ij} \frac{S_{ij}}{L_{ij}} c_j - c_i dt + G(t) dt - \sum_{j=1}^n [c + (c_j - c_{nj}) \eta_{L_j}];$$

$$L_{ij}^{ng} dt - \sum_{j=1}^n c_j L_{ij}^g dt = V_i dc_i. \quad (6)$$

Прогнозируя поступление взрывопожароопасного вещества из оборудования и отношение массы вышедшего вещества к максимально возможному, определим время выхода t :

$$t = \frac{V}{\mu F} \left(\chi \left(\frac{2}{\chi + 1} \right)^{\frac{\chi + 1}{\chi - 1}} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\mu}{RT}} \ln \left(1 - \frac{\Delta M}{M} \right)^{-1}, \quad (7)$$

где V – объем оборудования; F – площадь сечения отверстия аварийного истечения; μ – коэффициент расхода отверстия; χ – показатель адиабаты; R – газовая постоянная; T – температура взрывопожарной смеси; ΔM – масса вышедшего взрывопожароопасного вещества; M – масса максимально возможного взрывопожароопасного вещества в объеме оборудования.

Математическая модель динамических процессов разработана для случая, когда известен коэффициент неравномерности концентрации по высоте. Дифференциальное уравнение материального баланса по газовам выделениям при концентрации взрывопожароопасных веществ в приточном воздухе, равном нулю, имеет вид:

$$M \dot{t} dt - C_g L_g \eta dt = V dC \quad (8)$$

или

$$\dot{M} + \frac{L_g C_g \eta}{V} = \frac{M \dot{t}}{V}, \quad (9)$$

имеем

$$\eta = \frac{M \dot{t} - \dot{M} V}{L_g C_g}, \quad (10)$$

где $M(t)$ – интенсивность выделения взрывопожароопасных веществ источником, мг/с; V – вентилируемый объем помещения, м³; L_g – объемный расход удаляемого воздуха, м³/ч; C_g – концентрация взрывопожароопасных веществ в удаляемом воздухе, мг/м³.

Выводы. С помощью натуральных исследований выявить истинную картину распределения взрывопожароопасных веществ затруднительно, так как невозможно создать аварийную ситуацию для проведения натуральных исследований. За натурными испытаниями остается лишь огромная роль проверочного звена. Метод воздушно-теплого моделирования свободен от перечисленных недостатков натурального эксперимента. Он дает возможность

производить экспериментальные работы с исключением второстепенных и регулированием основных факторов. Путем моделирования можно с большой точностью установить степень влияния любого единичного фактора на всю работу систем пожарной сигнализации.

Список литературы

1. Сазонов Э.В. Научно-методические основы организации воздухообмена в производственных помещениях. Автореф. дисс.... д.т.н.: Воронеж, 1973. - 45 с.
2. Рекомендации по основным вопросам воздухоохранной деятельности. - М.: Нииятмосфера, 1995. - 57 с.
3. Полосин И.И. Кузнецов С.Н. Расчёт концентраций загрязнённых веществ в помещениях с нестационарными источниками вредностей // Изв. вузов. Строительство, 1998. -№7. - С.83 - 85.

Филатова Оксана Николаевна – аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473) 2715321.

Склярв Кирилл Александрович – к.т.н., доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473) 2715321.

Сушко Елена Анатольевна – к.т.н., старший преподаватель кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473) 2715321.

С.А. Колодяжный, Н.А. Старцева, С.И. Трусов

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ В СЛОЖНЫХ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ УСЛОВИЯХ

Исследована динамика концентраций взрывоопасных вредных веществ в электропомещениях химических производств. Разработана математическая модель переноса взрывоопасных вредных веществ навстречу потоку воздуха через неплотности и отверстия в ограждающих конструкциях.

Ключевые слова: концентрация взрывоопасных вредных веществ, приточный воздух, содержание взрывоопасных вредных веществ, встречный плоскопараллельный поток

Обеспечение нормируемых параметров микроклимата в цехах предприятий и чистоты воздуха на промплощадках и прилегающей территории является одним из приоритетных направлений исследований в связи с постоянным развитием химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности и других производств с применением взрывоопасных и токсичных веществ.

В рамках данной работы исследована динамика концентраций взрывоопасных вредных веществ в электропомещениях химических производств. Средняя концентрация взрывоопасных вредных веществ в этих помещениях C , мг/м³, составит:

$$C = \frac{G_n}{V}, \quad (1)$$

где G_n – общая масса аэрозолей и паров взрывоопасных вредных веществ в помещении, мг; V – объем помещения, м³.

Из-за поступления взрывоопасных вредных веществ с приточным воздухом и неорганизованным путем, концентрации их в помещении изменятся на dC , а общую массу аэрозолей и паров взрывоопасных вредных веществ можно определить:

$$dG_n = V \cdot dC. \quad (2)$$

Изменение в помещении массы взрывоопасных вредных веществ, вызываемое поступлением их с приточным воздухом, составит:

$$dG_{np} = (C - C_{np}) V_{np} \cdot dt, \quad (3)$$

где C_{np} – концентрация взрывоопасных вредных веществ в приточном воздухе, мг/м³; V_{np} – расход приточного воздуха, м³/ч.

Изменение в помещении массового содержания взрывоопасных вредных веществ, вызываемое неорганизованным поступлением их через поры, неплотности и отверстия [1, 2]:

$$dG_H = (C - C_H)V_H \cdot d\tau, \tag{4}$$

где C_H – концентрация взрывоопасных вредных веществ, поступающих в помещение неорганизованно, мг/м³; V_H – расход неорганизованно удаляемого через ограждения воздуха из помещения, м³/ч.

Общее массовое содержание взрывоопасных веществ в помещении изменится на величину:

$$dG_H = -VdC = [CV_{пр} - C_{пр}V_{пр} + CV_H - C_HV_H] d\tau = [C(V_{пр} + V_H) - C_{пр}V_{пр} - C_HV_H]d\tau. \tag{5}$$

После интегрирования получаем:

$$C = C_{\tau=0} \exp \left[-(n + n_{эк})\tau \right] \frac{C_{пр}V_{пр} + C_HV_H}{V_{пр} + V_H} \exp \left[(n + n_{эк})\tau \right], \tag{6}$$

где $n = \frac{V_{пр}}{V}$, $n_{эк} = \frac{V_H}{V}$.

Таким образом, по формуле (6) можно определить концентрацию взрывоопасных вредных веществ, поступающих в помещение с подпором [3].

Для определения концентраций взрывоопасных веществ, поступающих в помещение неорганизованно, разработана математическая модель переноса взрывоопасных вредных веществ навстречу потоку воздуха через неплотности и отверстия в ограждающих конструкциях. Структурная схема математической модели представлена на рисунке 1.

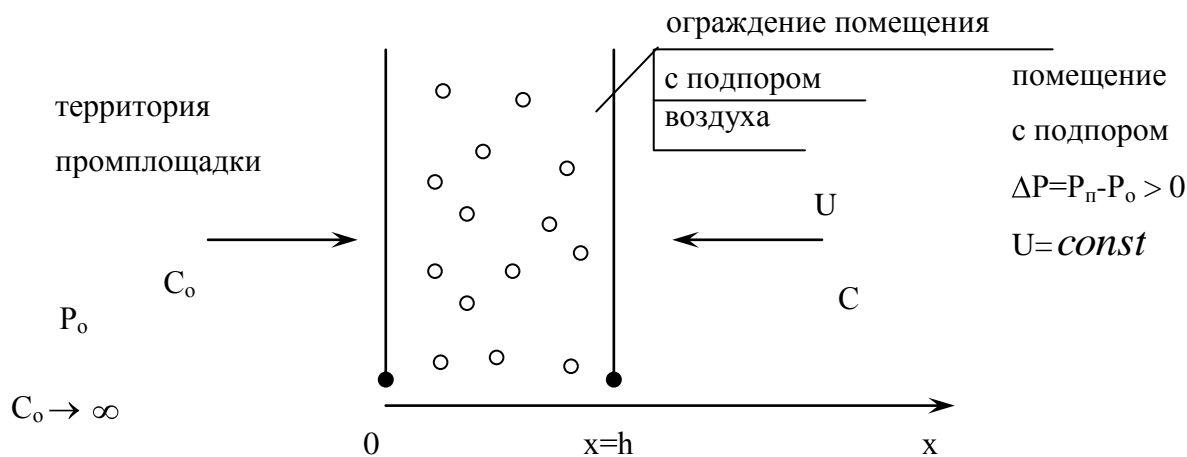


Рис. 1. Структурная схема математической модели переноса взрывоопасных вредных веществ во встречном плоскопараллельном потоке, возникающем в ограждающей конструкции: C_0, C -концентрации взрывоопасных вредных веществ на промплощадке и в помещении, соответственно; P_0, P_π -давление на промплощадке и в помещении, соответственно; U -скорость воздуха; h -толщина ограждающей конструкции

Пусть в 0-нулевом сечении - концентрация взрывоопасного вредного вещества будет равна C_0 . В этом случае концентрации в сечениях, на расстоянии x в направлении навстречу потоку, могут быть определены, исходя из системы дифференциальных уравнений:

$$\varepsilon \frac{\partial C_1}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + U \frac{\partial C_1}{\partial x}, 0 \leq x \leq h, \tau > 0, \tag{7}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial \tau} = D_{II} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + U \frac{\partial C_2}{\partial x}, h \leq x \leq \infty, \tau > 0, \quad (8)$$

где C_1, C_2 – концентрация взрывоопасного вредного вещества в воздухе ограждения и помещения, соответственно, мг/м³; D, D_{II} – коэффициенты обмена в перегородке и в помещении соответственно, м²/с (при ламинарном потоке – это коэффициент молекулярной диффузии, при турбулентном – это коэффициент турбулентной диффузии); ε - пористость ограждения (перегородки); τ - время, с.

Решением уравнения (7) при начальных условиях:

$$C_1(x,0) = \begin{cases} C_0 & \text{при } x < 0 \\ 0 & \text{при } x > 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \varepsilon = const \\ D = const \end{cases}, \quad (9)$$

когда $x=h$ и граничным условием:

$$C_1(h,t) = \mu(t) \quad (10)$$

является функция:

$$C_1(h,t) = \frac{1}{2} C_0 \left[1 - \Phi \left(\frac{h + \frac{U}{\varepsilon} t}{2 \sqrt{\frac{D}{\varepsilon} t}} \right) \right] = \mu(t). \quad (11)$$

В области $x > h$, когда $\Delta P = P_{II} - P_{II} = 0$, при граничном условии:

$$C_2(h,t) = \mu(t) \quad (12)$$

решение уравнения (8) можно записать в виде:

$$C_2(x,t) = \frac{C_0 D_{II}}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{x-h}{D_{II} (t-\tau)^{3/2}} \cdot e^{-\left[\frac{(x-h)^2}{4D_{II}(t-\tau)} \right]} \cdot \mu(\tau) d\tau. \quad (13)$$

При стационарном режиме, когда концентрации взрывоопасных вредных веществ на промплощадке в течение дня постоянны, и граничных условиях:

$$\begin{cases} x = 0, C_1 = C_0, \\ x = h, C = C_1 = C_2, \\ x = \infty, C_2 = 0, \end{cases} \quad (14)$$

совместное решение уравнений (7) и (8) примет вид:

$$C = \frac{C_0 \left(d e^{-\frac{U}{D} h} + e^{-\frac{U}{D} x} \right)}{1 + d e^{-\frac{U}{D} h}}, \quad (15)$$

где d – показатель взаимодействия наружного и внутреннего воздуха:

$$d = \frac{D_{II}}{D} - 1 = \frac{\bar{\varepsilon}_n^{1/3} L^{4/3}}{\bar{\varepsilon}^{1/3} h^{4/3}} - 1, \quad (16)$$

где $\bar{\varepsilon}_n$ – энергия приточных струй помещения, отнесенная к единице массы воздуха помещения и к единице времени, м²/с; $\bar{\varepsilon}$ – энергия потока воздуха, возникающая в порах и отверстиях ограждающей конструкции, отнесенная к единице массы воздуха, проходящего через ограждающую конструкцию, и к единице времени, м²/с; L – линейный размер, характеризующий объем, в котором исследуется процесс обмена, м.

Выводы. Полученные зависимости (11) и (15) указывают на то, что в потоке воздуха через ограждающую конструкцию, навстречу его движению, создается поле концентрации.

Список литературы

1. Успенская Л.Б. Дискретно-вероятная оптимизация систем воздухораспределения при общеобменной вентиляции и технологическом кондиционировании производственных помещений. Автореф. дисс. ... д. т. н. - Санкт-Петербург, 1992. - 62 с.
2. Тарасик В.П. Математическое моделирование технических систем. - Минск: Дизайн ПРО, 1997. - 640 с.
3. Скрыпник А.И., Колодяжный С.А. Математическая модель переноса взрывоопасных вредных веществ навстречу потоку воздуха через ограждающие конструкции помещений. - Межвуз. науч. сборник. - Воронеж: ВГТА, 2002. - 263 с.

Колодяжный Сергей Александрович – к.т.н., доцент, декан факультета Инженерных систем и сооружений Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Старцева Наталья Александровна – к.т.н., доцент, начальник Управления магистратуры Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Трусов Сергей Иванович – аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

С.И. Трусов, Н.Н. Гордиенко, Е.В. Порядина

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТОННЕЛЯХ

Построена математическая модель взаимодействия воздушных и тепловых потоков при пожаре в тоннеле. Определены предельные величины тепловых факторов пожара. Сформулированы условия опрокидывания в результате анализа потокораспределения с учетом зависимости входящих в нее источников тепловой тяги и теплового сопротивления рециркуляционных потоков от динамики температуры.

Ключевые слова: *вентиляционные струи, рециркуляционные потоки воздуха, сема вентиляции, тепловая конвективная депрессия*

Выброс пожаровзрывоопасных веществ в атмосферу является одним из самых серьезных сценариев, по которым может развиваться аварийная ситуация.

При развитии пожара тепловые источники и тепловое сопротивление создают угрозу опрокидывания вентиляционных струй и появления пожарных газов и дыма. Для решения данной задачи необходимо знать зависимость величины теплового воздействия от аэродинамических параметров вентиляционных струй.

В рамках данной работы на основании дифференциальных уравнений теплопереноса в сплошных средах производилось построение математической модели взаимодействия воздушных и тепловых потоков при пожаре в тоннеле.

Конвекционные потоки воздуха в тоннеле разделяются на основные ($i=0,1,3$) и рециркуляционные ($i=2,4$) [1]. Основными называются потоки, организованные приточно-вытяжной вентиляцией, а рециркуляционные – конвективные потоки, возникающие только при наличии тепловых источников. Потоки моделируются отдельными ветвями по схеме вентиляционных соединений, показанной на рис. 1.

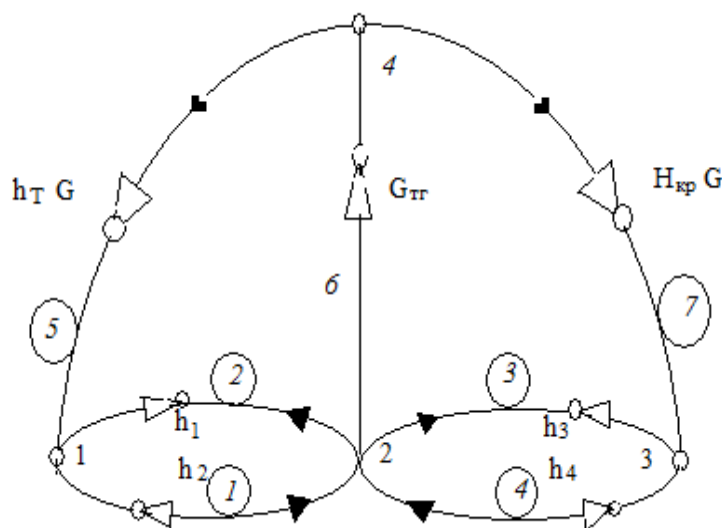


Рис. 1. Условная схема вентиляции тоннеля

В температурном поле газовая постоянная изменяется незначительно, тогда уравнение состояния воздуха принимаем в виде:

$$p = \rho R T_{cp} \quad (1)$$

где T_{cp} – средняя в сечении потока температура, К; ρ – плотность воздуха при нормальных условиях, кг/м³; T_1 – температура воздуха до возникновения пожара, К.

Это условие описывает термическую деформируемость воздуха. В гидродинамическом смысле, он считается несжимаемой и неразрывной средой, что моделируется уравнением:

$$\rho = \text{const} \quad (2)$$

где v – скорость в сечении на входе воздушного потока в тоннель.

В соответствии с (1) и (2):

$$p = \rho R T_{cp} \quad (3)$$

В системе координат рассмотрим процессы тепломассопереноса в газо-воздушной среде тоннеля и массиве ограждающих конструкции. Начало отсчета x совместим с местом возникновения пожара; выберем ось вентиляционной струи ось в поперечном разрезе тоннеля. Время τ , с – отсчитывается с момента возникновения чрезвычайной ситуации.

Образованный вентиляционный поток, представлен дифференциальным уравнением:

$$\rho \frac{dv}{d\tau} = - \frac{dp}{d\tau} - \rho g \quad (4)$$

где p – давление в потоке, Па; λ – безразмерный коэффициент трения, связанный с коэффициентом аэродинамического сопротивления $\alpha_{тр}$, кг·с²/м⁴.

Гравитационные силы в уравнении представлены двумя составляющими на направления движения вдоль и поперек потока [2]. Первая составляющая обусловлена глобальным различием между плотностью воздуха в тоннеле и окружающем его пространстве, и определяет тепловую депрессию пожара h_t , Па, действующую на поток в целом. Вторая формируется ввиду локального различия между плотностью воздуха в очаге пожара и на границах тоннеля, она определяет конвективную депрессию h_k , Па, вызывающую рециркуляцию потоков в контурах 1-2 и 2-3 вентиляционной сети.

Принимаем:

$$h_t = \frac{g \Delta T}{T_1} \quad (6)$$

Путем интегрирования (4) с учетом (5)-(6), находится суммарная депрессия h_{5-1-3} , Па, контура ветвей по которым проходит основной поток [3]:

$$h_{5-1-3} = \dots \quad (7)$$

где $t_{ср}$ – средняя температура потока в ветвях 1 и 3, К;
 $\rho_{1,3}$ – аэродинамические сопротивления ветвей 1 и 3, кг/м⁷; $\Delta z = \theta L$ - высота столба воздуха в тоннеле, м; $\theta = (z_1 - z_3) / 1000$ – уклон тоннеля, ‰; z_1 и z_3 - высотные отметки начального и конечного сечений тоннеля соответственно, м; $H_{1,3}$ - высота столба воздуха рециркулирующих потоков, м.

Тепловая конвективная депрессия основного потока тоннеля, в соответствии с (7) равна:

$$h_{1,3} = \frac{R_{1,3} \cdot t_{ср}}{g \cdot \rho_{1,3}}, \quad (8)$$

а суммарная депрессия сил инерции вдоль рассматриваемого контура равна нулю. Величина:

$$h_{ин} = \frac{R_{1,3} \cdot t_{ср}}{g \cdot \rho_{1,3}}, \quad (9)$$

характеризует степень изменения аэродинамического сопротивления стенок тоннеля потоку за счет его нагревания.

Выражения для депрессии отдельных ветвей определяются аналогично контурной:

$$h_{i,j} = \frac{R_{i,j} \cdot t_{ср}}{g \cdot \rho_{i,j}}, \quad (10)$$

где все переменные относятся к отдельным потокам 1... 7 и для каждого из них различны. Выражением:

$$h_{i,j} = \frac{R_{i,j} \cdot t_{ср}}{g \cdot \rho_{i,j}}, \quad (11)$$

Определяется прирост (потери) депрессии за счет сил инерции, $P_{ин}$: для потоков, поступающих в очаг имеет место знак «минус» и движение потока к очагу, за счет ускоряется, а для исходящих – «плюс» и движение потока от очага замедляется.

Эта составляющая тепловых источников тяги называется инерционной депрессией. В соответствии с уравнениями (7), (10), до возникновения пожара: и потока 1 и 4 отсутствуют, тогда уравнения (2.7), (2.11) преобразуются к одному:

$$h_{5-1-3} = R_{5-1-3} = h_{кр} - b$$

где $Q_{норм}$ – расход потока воздуха в тоннеле при нормальном режиме вентиляции, м³/с.

Выводы. Таким образом, воздушные потоки в тоннеле, при горении стоящего в нем состава, моделируются системой уравнений (7), (10), а величины входящих в нее температурных факторов, нарушающих вентиляцию, представляются зависимостями (8), (9) и (11) от средней температуры потоков.

С учетом вышеизложенного можно сделать вывод, что предельные величины тепловых факторов пожара определяются путем аппроксимации динамики температуры ее зависимостью от длины зоны горения. Условия опрокидывания формулируются в результате анализа потокораспределения, с учетом зависимости входящих в нее источников тепловой тяги и теплового сопротивления рециркуляционных потоков от динамики температуры.

Список литературы

1. Полосин И.И. Кузнецов С.Н. Расчёт концентраций загрязнённых веществ в помещениях с нестационарными источниками вредностей // Изв. вузов. Строительство, 1998. - №7. - С. 83 - 85.
 2. Рекомендации по основным вопросам воздухоохранной деятельности. - М.: Ниинатмосфера, 1995. - 57 с.
 3. Тарасик В.П. Математическое моделирование технических систем. - Минск: Дизайн ПРО, 1997. - 640 с.
-

Трусов Сергей Иванович – аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Гордиенко Николай Николаевич – ассистент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

Порядина Екатерина Владимировна – магистрант 2-го года обучения направления «Строительство» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru; тел.: (473)2715321.

УДК 614.841.332

А.М. Зайцев, С.Н. Колодежнов, В.И. Щербаков

ОБ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПОСЛЕДСТВИЯХ ОТОГРЕВА СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ЗАМЕРЗШЕЙ ВОДОЙ ОТКРЫТЫМ ПЛАМЕНЕМ, НА ПРИМЕРЕ ОБРУШЕНИЯ ВОДОНАПОРНОЙ БАШНИ РОЖНОВСКОГО

Приведены результаты анализа причин обрушения стальной водонапорной башни Рожновского. Обрушение произошло в процессе отогрева пламенем костра замерзшей в башне воды. Определен предельный угол прогрева несущей колонны башни до критической температуры при которой, соответствующая часть колонны выключалась из работы. В результате теплофизического расчета определено время прогрева металла до критической температуры, после чего произошло обрушение башни.

Ключевые слова: *стальные конструкции, пожар, прогрев, обрушение*

Введение. В некоторых странах [2] для повышения предела огнестойкости полых стальных конструкций, в частности колонн, предлагается метод заполнения их водой, которая испаряется в месте нагрева и циркулируя по конструкции, не позволяет стали прогреться до критической температуры, при которой модуль упругости и предел текучести стали снижаются до рабочей нагрузки и происходит обрушение конструкции. Применение такого способа повышения предела огнестойкости стальных конструкций в нашей стране пока не осуществляется. Поэтому мы рассмотрим один аспект возможного развития сценария поведения водонаполненных стальных колонн (если такой проект будет осуществлен), на примере экспертизы обрушения водонапорной башни Рожновского, приведшего к несчастному случаю с летальным исходом.

Общий вид башни до и после ее обрушения представлены на рис. 1 и рис. 2.



Рис. 1



Рис.2

Обрушению башни предшествовали следующие обстоятельства. В результате низкой температуры воздуха (по данным метеосводки температура в ночь на 7 февраля (в 21 час) перед обрушением составляла -27°C , при скорости северного ветра 5 м/с) и случайного перекрытия водоотводящего крана, вода в башне Рожновского, находящейся около молочно-товарной фермы замерзла. Для того, чтобы растопить лед, было решено производить нагрев

башни с наветренной стороны, противоположной люку. Около башни положили 3 автомобильные покрышки, облили соляркой и подожгли.

Пламя, подхваченное ветром, полукругом охватило башню. Такой нагрев продолжался (по показаниям свидетелей) 20-30 мин. Затем башня неожиданно резко упала, это привело к несчастному случаю с летальным исходом.

Были выдвинуты две версии обрушения башни: первая – это изменение в структуре металла в результате нагрева башни и вторая – прогрев несущей стальной оболочки башни до критической температуры, при которой прочностные характеристики стали снижаются до фактической нагрузки, что соответствует наступлению предела огнестойкости конструкции и последующему ее обрушению.

Следует отметить, что за такой короткий срок, с учетом условий, когда много тепла отдается в окружающую среду, не могло произойти существенных изменений в структуре металла. Это подтверждается результатами спектрографического анализа образцов металла оболочки башни, вырезанных со стороны воздействия огня и противоположной стороны (рис. 3 и рис. 4). Результаты анализа показали, что марка стали, соответствует классу листовой стали С235 нормативное сопротивление по пределу текучести, для которой составляет $R^H = 235,44$ МПа. Таким образом, в результате нагрева существенных изменений в структуре металла не произошло. Следовательно, обрушение башни произошло по причине потери ее устойчивости из-за прогрева металла до критической температуры, характеризующей наступление предела ее огнестойкости.



Рис. 3. Фрагмент башни с вырезанными кусками металла



Рис. 4. Фрагмент внутренних кладок для анализа характеристик стали

1. Оценка несущей способности башни Рожновского с учетом ослабления сечения несущей колонны в результате нагрева. Водонапорная башня Рожновского, состоящая из несущей колонны диаметром 1,4 м высотой 9 м с верхней расширенной частью диаметром 2,4 м высотой 3 м при толщине стенки 4 мм, имеет собственный вес $4128 \text{ кг} \approx 40,5 \text{ кН}$ [5]. Масса льда, заполнившего внутренний объем башни выше отметки +1,500 м, при плотности $0,92 \text{ г/см}^3$ [6] составляет $920 \cdot \left\{ \frac{\pi}{4} \cdot 1,4^2 \cdot (9 - 1,5) + \frac{\pi}{4} \cdot 2,4^2 \cdot 3 \right\} = 23108 \text{ кг}$, что соответствует его весу $226,7 \text{ кН}$.

С учетом собственного веса башни в рассматриваемом (расчетном) сечении (на высоте 1,5 м от ее основания) до обрушения действовала осевая вертикальная сила $N=40,5+226,7=267,2$ кН.

Расчетная площадь сечения, не подверженного действию повышенной температуры, составляет $A=\pi \cdot 140\text{см} \cdot 0,4\text{см}=176$ см². Уровень напряженного состояния в расчетном сечении $\sigma=267,2/176=1,518$ кН/см²=15,18 МПа, что не превышает расчетного сопротивления стали по пределу текучести R_y .

По данным экспертизы Воронежского государственного аграрного университета им. Глинки, нормативное сопротивление по пределу текучести стали водонапорной башни составляет $R_{yn}=2400$ кг/см², что соответствует листовой стали С235 толщиной от 2 до 20 мм (см. табл. 51* [7]), а следовательно расчетное сопротивление по пределу текучести $R_y=230$ МПа.

Таким образом, так как:

$$\sigma=15,18 \text{ МПа} < R_y=230 \text{ МПа}, \quad (1)$$

в обычном (без какого-либо нагрева) режиме эксплуатации необходимая прочность обеспечена с многократным (в 15,2 раза) запасом.

Отсюда видно, что даже в экстремальных условиях, несущая колонна башни выдерживает дополнительную нагрузку льда и обрушиться не может. Следовательно, обрушение могло произойти из-за потери устойчивости несущей колонны в результате прогрева некоторой ее части до критической температуры, значение которой для стали С235, составляет 500 °С [1].

Поэтому произведем расчет максимального углового размера выключенного из работы, в результате прогрева до критической температуры, сектора колонны башни в градусах.

Радиус инерции расчетного сечения как тонкостенного кольца $i = \frac{d}{2\sqrt{2}}$ [8],

где d – диаметр сечения несущей колонны башни. При $d = 1,4$ м $i = \frac{140}{2\sqrt{2}} = 49,5$ см.

Примем, что расчетная длина водонапорной башни при жестком защемлении в основании равна удвоенной геометрической, за вычетом нижнего участка высотой 1,5 м, то есть $l_{ef} = 2(H - 1,5) = 2(3 - 1,5 + 3) = 21$ м = 2100 см, тогда ее

гибкость $\lambda = l_{ef} / i = 2100 / 49,5 = 42,4$. Столь малое значение гибкости позволяет вести расчет практически без учета потери устойчивости, так как коэффициент продольного изгиба незначительно отличается от 1, а именно: $\varphi=0,887$ (см. табл. 72 [3]), что при столь заметном запасе (см. условие (1)), почти не сказывается на несущей способности башни в целом.

При одностороннем нагреве ствола башни температура металла значительного участка ее сечения достигла критического значения, при котором соответствующая часть выключилась из работы. На рис. 5 штриховкой обозначен выключенный из работы сектор (участок) сечения с углом раstra φ . Центр тяжести (точка С) воспринимающего нагрузку сечения, смещается относительно исходного (точка С₁) на величину y_c и весь ствол башни расчетной длины $l_{ef} = 21$ м начинает испытывать внецентренное сжатие с продольным усилием N , приложенным с эксцентриситетом y_c , вызывающим изгибающий момент $M = N \cdot y_c$.

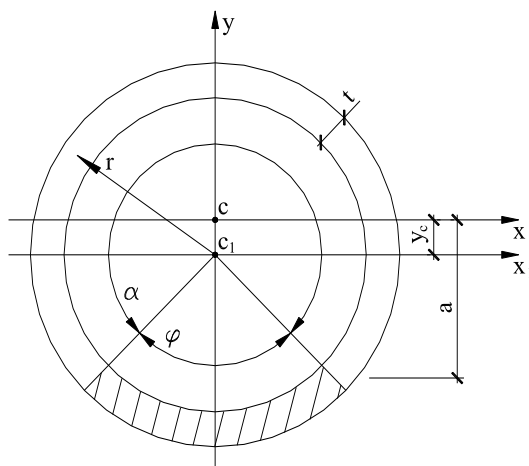


Рис. 5. Схема расчета сектора несущей колонны, выключенного из работы в результате прогрева

Величина эксцентриситета y_c зависит от угла φ , а следовательно от степени нагрева металла. Таким образом, необходимо определить размер участка (угол φ), выключенного из работы по восприятию действующей нагрузки, но в то же время обеспечивающего в предельном состоянии восприятие напряжения, то есть несущую способность ($\sigma = R_y$).

В соответствии с [8]:

$$y_c = 2r \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{180}{\pi \alpha^\circ}, \quad (2)$$

$$a = r \left(\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{360}{\pi \alpha^\circ} - \cos \frac{\alpha}{2} \right), \quad (3)$$

здесь

$$\alpha = \frac{\alpha^\circ}{360} 2\pi = \frac{\pi \alpha^\circ}{180}, \quad (4)$$

$$\alpha^\circ = 360 - \varphi^\circ, \quad (5)$$

$$r = d/2 = 1,4\text{м}/2 = 0,7\text{м},$$

где φ° - угловой размер выключенного из работы участка в градусах; α° - угловой размер несущего нагрузку участка в градусах; α - соответствующий угол в радианах.

Площадь несущей части сечения:

$$A = \pi r t \frac{\alpha^\circ}{180}, \quad (6)$$

ее момент инерции:

$$J_x = \frac{r^3 t}{2} \left(\frac{\pi \alpha^\circ}{180} + \sin \alpha - 8 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{180}{\pi \alpha^\circ} \right), \quad (7)$$

где t - толщина стенки ствола башни ($t = 0,4$ см).

Наибольшее сжимающее напряжение в стенке башни вблизи выключенной из работы части сечения составляет:

$$\sigma = \frac{N}{A} + \frac{M}{J_x} a = N \left(\frac{1}{A} + \frac{y_c a}{J_x} \right). \quad (8)$$

Как известно, расчет на устойчивость при внецентренном сжатии в соответствии с п. 5.27* [7] выполняется по формуле:

$$\frac{N}{\varphi_e \cdot A} \leq R_y \gamma_c \quad (9)$$

Коэффициент φ_e определяется по табл. 74 [7] в зависимости от условной гибкости $\bar{\lambda}$ и относительного приведенного эксцентриситета $m_{ef} = \eta \cdot m$. Коэффициент η , учитывающий влияние формы сечения, определяется по табл. 73 [7]. Однако, в указанной таблице исследуемый тип сечения отсутствует. Поэтому оценка влияния гибкости на несущую способность выполнена при $\eta = 1$. Следует отметить, что влияние реальных значений η (согласно, например, схеме 9 табл. 73 [7]) с учетом параметров $\bar{\lambda}$ и m_{ef} на величину коэффициента φ_e (см. табл. 74 [7]) и, соответственно, на нагрузочный эффект находится примерно в пределах от 2 до 10 %.

Из проведенного расчета, представленного в виде таблицы видно, что нагрузочный эффект достигает предельной величины ($R_y = 23 \text{ кН/см}^2$) при угле $\varphi^0 = 198,5^\circ$, найденном путем интерполяции. Таким образом, можно сделать вывод о незначительности влияния учета потери устойчивости при исключении из работы части стенки башни на несущую способность с гибкостью, не превышающей предельно допустимого значения (в рассматриваемом случае $\lambda_{lim} = 120$). Из произведенного расчета видно, что максимальный нагрузочный эффект на несущую колонну башни достигается при прогреве башни до критической температуры при угловом значении выключенного из работы сектора равного $198,5^\circ$.

2. Прогрев несущей оболочки башни. Предложенная гипотеза обрушения башни из-за прогрева оболочки до критической температуры (при которой модуль упругости и предел текучести снижается до фактической нагрузки) обуславливает необходимость проведения специальных теплофизических исследований и расчетов.

При этом, прежде всего необходимо отметить следующее. Если бы в башне находилась вода, то оболочка никогда бы не прогрелась до столь высокой температуры. Вода при кипении превращается в пар и, таким образом, предотвращает прогрев металла до высокой температуры. В данном случае в башне находился лёд, который обладает большим термическим сопротивлением. Поэтому при отогревании башни, лёд, который соприкасался с башней, под воздействием высокой температуры растаял, а потом вода превратилась в пар, который является хорошим теплоизолятором. Поэтому после некоторого промежутка времени начался высокотемпературный нагрев оболочки под воздействием разведенного костра (искусственного пожара). Следовательно, для того, чтобы определить время прогрева оболочки башни до критической температуры, необходимо решить две отдельные задачи:

1. Определить время прогрева льда до нулевой температуры, затем его плавление, далее прогрев воды до температуры кипения и превращение её в пар.

2. Определить время прогрева оболочки башни до критической температуры, при этом оболочка башни с одной стороны подвергается огневому воздействию, с другой

стороны имеется паровоздушная прослойка, которая является хорошим теплоизолятором. Предлагаемая физическая модель процесса представлена на рис. 6.

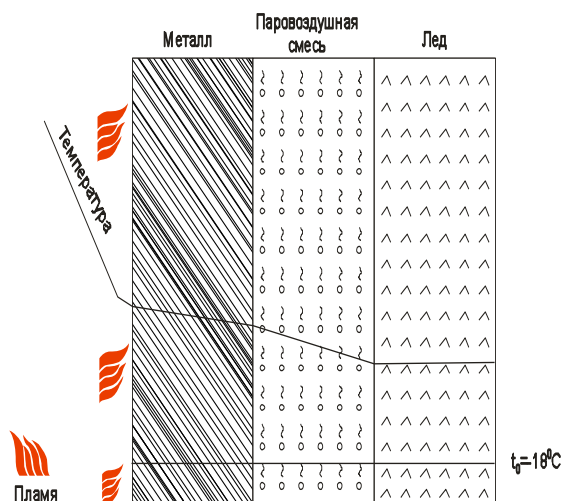


Рис. 6. Схема нагрева сечения несущей колонны башни, заполненной льдом

Примем, что толщина слоя льда, превращенного в пар в процессе прогрева равняется толщине стенки башни, т. е. 4 мм (это соответствует максимальному диаметру стекающих по стенке башни капель воды).

Расчет времени превращения слоя льда в пар. Для проведения расчетов воспользуемся следующими данными. Начальная температура конструкции башни (на следующий день после превращения воды в лед) равна, согласно данным гидрометеорологического бюро Воронежской области, $t_0 = -18\text{ }^\circ\text{C}$. Температура пламени костра (горение двух автомобильных шин поливаемых дизельным топливом) изменяется по температурному режиму стандартного пожара [1] и при пяти минутах от начала горения составляет $556\text{ }^\circ\text{C}$, а формула температура- время следующая:

$$t_6 = 345 \lg (8 \tau + 1) + t_0 , \quad (10)$$

где τ – время в мин., t_0 – начальная температура.

Значение коэффициента теплоотдачи определяется по формуле [9,10]:

$$\alpha = 41,87 \exp (0,0023 t_6), \quad \text{КДж м}^{-2} \text{ ч}^{-1} \text{ К}^{-1} \quad (11)$$

и при $t = 556\text{ }^\circ\text{C}$ будет равен: $\alpha = 41,87 \exp (0,0023 \cdot 556) = 150,4 \text{ КДж м}^{-2} \text{ ч}^{-1} \text{ К}^{-1}$

Толщина оболочки $\delta_2 = 4\text{ мм}$; коэффициент теплопроводности стали λ_1 согласно [1] равен $40 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$; коэффициент теплопроводности льда равен [11] $2,2 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$; плотность стали $\rho_1 = 7800 \text{ кг м}^{-3}$; плотность льда $\rho_2 = 920 \text{ кг м}^{-3}$; теплоёмкость стали $c_1 = 0,44 \text{ КДж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$; теплоёмкость льда $c_2 = 2,3 \text{ КДж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$

Время прогрева стенки башни. Уравнение теплового баланса за время τ_1 прогрева стенки от $-18\text{ }^\circ\text{C}$ до $0\text{ }^\circ\text{C}$ запишем в виде:

$$q \tau_1 = c_1 \rho_1 \delta_1 (0 - (-18)). \quad (12)$$

Удельный тепловой поток будет равен [11, 12]:

$$q = \alpha (t_6 - t_n) = 150,4 (556 - (-18)) = 86329,6 \text{ КДж ч}^{-1} \text{ м}^{-2} \quad (13)$$

Следовательно:

$$\tau_1 = \frac{C_1 \cdot q_1 \cdot \delta_1 \cdot 18}{q} = \frac{0,44 \cdot 7800 \cdot 0,004 \cdot 18}{86329,6} = 0,00286 \text{ч} = 0,172 \text{мин.}$$

Время нагрева льда. Уравнение теплового баланса за время τ_2 прогрева льда от -18°C до 0°C имеет вид:

$$q \tau_2 = c_2 q_2 \delta_2 (0 - (-18)).$$

Следовательно: $\tau_2 = \frac{2,3 \cdot 1000 \cdot 0,004 \cdot 18}{86329,6} = 0,0019 \text{ч} = 0,155 \text{мин.}$

Время таяния льда. Учитывая малое время с начала нагрева, изменением удельного теплового потока пренебрегаем ($q \approx \text{ч}^{-1} \text{м}^{-2}$).

Уравнение теплового баланса за время (τ_3) плавления льда:

$$q \tau_3 = \rho_2 \delta_2 r'_2, \quad (14)$$

где r'_2 кг $^{-1}$ – скрытая теплота плавления льда [11]. Тогда:

$$\tau_3 = \frac{1000 \cdot 0,004 \cdot 330}{86329,6} = 0,0153 \text{ч} = 0,91 \text{мин.}$$

Время нагрева воды от 0°C до 100°C . Уточним тепловой поток из-за повышения температуры стальной оболочки; принимаем температуру нагрева оболочки постоянной и равномерной: $m \approx 18^\circ\text{C}/10,3 \text{с} \approx 1,74^\circ\text{C}/\text{с}$; тогда имеем:

$$t_{\text{оболочки}} = t_0 + m (10,3 + 6,9 + 55) = -18 + 1,74 \cdot 72,2 = 107,6^\circ\text{C}.$$

Тогда

$$q = \alpha (t_6 - 107,6) = 150,4 (556 - 107,6) = 67439,36 \text{ КДж ч}^{-1} \text{м}^{-2}$$

Уравнение теплового баланса за время τ_4 нагрева воды от 0°C до 100°C :

$$q \tau_4 = c'_2 \rho_2 \delta_2 (100 - 0),$$

где $c'_2 = 4,19 \text{ КДж кг}^{-1} \text{К}^{-1}$ – теплоемкость воды;

$$\tau_4 = \frac{4,19 \cdot 1000 \cdot 0,004 \cdot 100}{67439,36} = 0,025 \text{ч} = 1,49 \text{мин.}$$

Время испарения воды. Уравнение теплового баланса:

$$q \tau_5 = \rho_2 \delta_2 r, \quad (15)$$

где $r = 2260 \text{ КДж кг}^{-1}$ – скрытая теплота парообразования;

$$\tau_5 = \frac{1000 \cdot 0,004 \cdot 2260}{67439,36} = 0,134 \text{ч} = 8,04 \text{мин.}$$

Общее время превращения льда в пар будет равно:

$$0,172 + 0,115 + 0,91 + 1,49 + 8,04 = 10,73 \text{ мин.}$$

Таким образом, мы получили следующую физическую модель: с одной стороны стальная оболочка башни нагревается от огневого воздействия, с другой стороны она изолирована паровоздушной прослойкой. Чтобы рассчитать время ее прогрева до критической температуры, время обрушения башни, необходимо получить расчетную формулу прогрева оболочки в условиях огневого воздействия. Для этого требуется решить математическую задачу, которая сводится к решению системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}; \\ t|_{\tau=0} = t_0; \\ \lambda \frac{\partial t}{\partial x}|_{x=0} = 0; \lambda \frac{\partial t}{\partial x}|_{x=\delta} - \alpha(t_g(\tau) - t(x, \tau))|_{x=\delta} = 0, \end{cases} \quad (16)$$

где a – коэффициент температуропроводности стали; λ – коэффициент теплопроводности стали; τ_0 – время от начала прогрева оболочки без потерь тепла на испарение воды; δ – толщина стенки оболочки башни.

Решение этой системы уравнений приводится в [13], и имеет вид:

$$t_m(\tau) = t_g(\tau) - (t_g(\tau) - t_0) \exp(-\alpha \tau / c \rho \delta). \quad (17)$$

Учитывая, что время от начала огневого воздействия на таяние и испарение прилегающего к оболочке льда составляет 10,73 мин., принимаем температуру пожара, согласно стандартной кривой при 15 мин., равной 718 °С; температура стальной оболочки равна 107,6 °С. Уточненный коэффициент теплоотдачи будет равен:

$$\alpha = 41,87 \exp(0,0023 \cdot 718) = 218,32 \text{ КДж м}^{-2} \text{ ч}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Коэффициент теплоемкости стали будет равен:

$$c = 0,44 + 0,00048 (580 - 107,6) = 0,667 \text{ КДж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Тогда время прогрева до критической температуры оболочки можно будет определить из следующего уравнения, полученного из (17)

$$\frac{t_m(\tau) - t_g(\tau)}{t_0 - t_g(\tau)} = \exp(-\alpha \cdot \tau / (c \cdot \rho \cdot \delta)) \quad (18)$$

или

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{c \cdot \rho \cdot \delta}{\alpha} \cdot \ln \frac{t_{\text{мкр}}(\tau) - t_{\text{в}}(\tau)}{t_0 - t_{\text{в}}(\tau)} = -\frac{0,667 \cdot 7800 \cdot 0,004}{218,32} \cdot \ln \frac{580 - 718}{107,6 - 718} = \\ &= -0,0953 \cdot (-1,49) = 0,142 \text{ ч} = 8,5 \text{ мин.} \end{aligned}$$

Если уточнить α при 20 мин. огневого воздействия, то получим $t_g = 750$ °С

$$\alpha = 41,87 \exp(0,0029 \cdot 750) = 235 \text{ КДж м}^{-2} \text{ ч}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$

Тогда τ будет равно:

$$\tau = \frac{0,667 \cdot 7800 \cdot 0,004}{235} \cdot \ln \frac{580 - 750}{176 - 750} = -0,088 \cdot (-1,33) = 0,117 \text{ч} = 7 \text{мин.}$$

Таким образом, время прогрева стальной оболочки башни до критической температуры, соответствующей потери устойчивости и последующим обрушением будет равно:

$$\tau_{\text{общ}} = 10,73 + 7 = 17,73 \text{ мин.}$$

Однако обрушение башни произошло несколько позже, т.е. через 20-30мин. Это объясняется развитием пожара не по стандартному режиму из-за существенного рассеивания тепла в окружающую среду. Таким образом, причина обрушения водонапорной башни заключается, во-первых, в неправильной эксплуатации башни в зимнее время, что привело к замерзанию воды внутри ее и, как следствие, к увеличению нагрузки на несущую оболочку. Во-вторых, самой важной причиной обрушения водонапорной башни, приведшей к несчастному случаю, является прогрев несущей металлической оболочки до критической температуры, т.е. наступление предела огнестойкости.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлена причина обрушения водонапорной башни Рожновского.
2. Впервые разработана методика и проведены соответствующие расчеты по прогреву стальной конструкции заполненной льдом до критической температуры, характеризующей наступление предела ее огнестойкости.
3. Рассчитан предельный угол прогретого сегмента несущей колонны башни при котором нагрузочный эффект в непрогретом сегменте достигает предельной величины, приводящий к потере устойчивости и обрушению башни.
4. Для климатических условий нашей страны, повышение предела огнестойкости полых стальных конструкций, путем заполнения их водой требует проведения дополнительных исследований.

Список литературы

1. Яковлев А.И. Расчет огнестойкости строительных конструкций. - М.: Стройиздат, 1988. - 143 с.
2. Ройтман М.Я. Противопожарное нормирование в строительстве. - М.: Стройиздат, 1985. - 590 с.
3. Абрамов Н.Н. Водоснабжение. - М.: Стройиздат, 1982. - 440с.
4. Аронов С.Н. Транспортирование и хранение воды. - М.: Стройиздат, 1964. - 200 с.
5. Зуев А.И. Справочник механизатора животноводства.-М.: Агропромиздат,1974.– 268 с.
6. Советский энциклопедический словарь / Гл. ред. А.Н.Прохоров. - М.: - Сов. Энциклопедия (4-е изд.), 1989. - 1632 с.
7. СНиП 11-23-81*. Стальные конструкции. Нормы проектирования. - М.: Госстрой России, 1998. - 96 с.
8. Любошиц М.И., Ицкович Г.М. Справочник по сопротивлению материалов. Изд. 2-е исправл. и дополн. - Минск: Вышейш. школа, 1969. - 464 с.
9. Романенко П.Н., Кошмаров Ю.А., Башкирцев М.П. Термодинамика и теплопередача в пожарном деле.- М.: Изд-во ВИПТШ МВД СССР, 1977. - 415 с.
10. Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю.А. Кошмарова. - М.: ТИМП, 2000. - 443 с.
11. Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. - М.: Энергия, 1955. - 337 с.

12. Зубарев А.М., Александров А.А. Практикум по технической термодинамике. - М.: Энергия, 1971. -352 с.

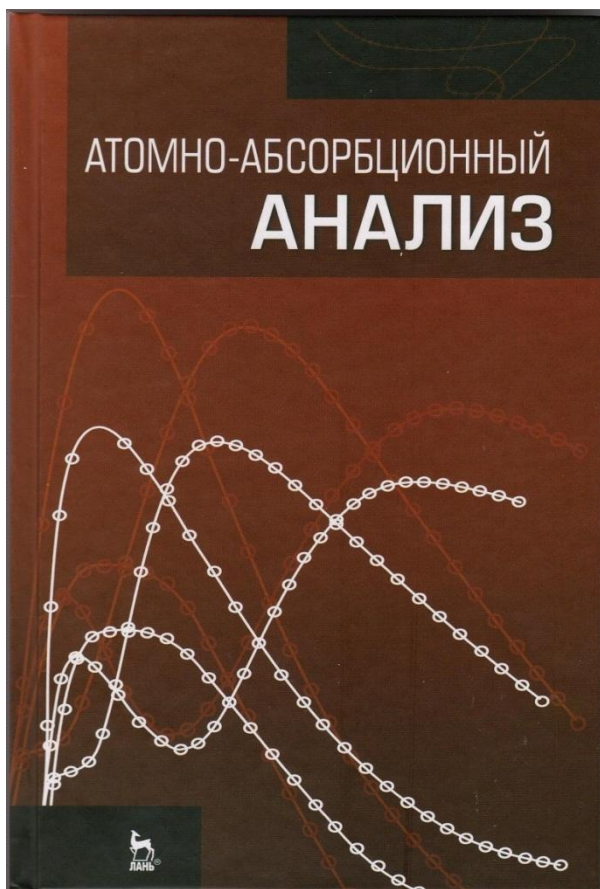
13. Зайцев А.М., Крикунов Г.Н., Яковлев А.И. Расчет огнестойкости элементов строительных конструкций. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1982. - 116 с.

Зайцев Александр Михайлович – к.т.н., доцент кафедры промышленной и пожарной безопасности Воронежского архитектурно-строительного университета. E-mail zaithcev@vgasu.ru; тел.: (473)2713000.

Щербаков Владимир Иванович – д.т.н., профессор кафедры водоснабжения и водоотведения Воронежского архитектурно-строительного университета.

Колодежнов Сергей Николаевич – к.т.н., доцент кафедры металлических конструкций и сварки Воронежского архитектурно-строительного университета.

**ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ
НОВЫЕ КНИГИ**



Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Пупышев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. СПб.: Издательство Лань, 2011. 304 с. ISBN 978-5-8114-1117-7

В книге рассмотрено современное состояние атомно-абсорбционного анализа и на конкретных примерах показаны возможности его применения в различных областях.

Издание ориентировано на студентов-химиков старших курсов университетов, специализирующихся в области аналитической химии, магистров и аспирантов соответствующих специальностей. Оно будет полезно преподавателям аналитической химии и может быть использовано в практикумах по аналитической химии.

Пособие детально рассматривает общие положения метода атомно-абсорбционного анализа, способы коррекции неселективного поглощения. В нем приведены основы Зеемановской спектрометрии, сопоставлены аналитические характеристики различных дифференциальных атомно-абсорбционных методов анализа.

Большое внимание уделено инструментальной составляющей данного метода анализа, в том числе подробно описаны источники излучения для атомно-абсорбционного анализа, пламенные атомизаторы, устройства для электротермической атомизации.

В отдельной главе описана техника холодного пара и гидридов в анализе проб.

Книга завершается примерами использования метода атомной абсорбции для определения различных элементов (селена, хрома, марганца, ртути, никеля, свинца, кадмия и др.) в объектах окружающей среды (промышленных выбросах, морской воде), тканях и физиологических жидкостях человека.

Книгу можно заказать через интернет магазины:

Издательство «ЛАНЬ»: <http://www.lanbook.com>; «Сова»: <http://www.symlex.ru>;

«Ozon.ru»: <http://www.ozon.ru>; «Библион»: <http://www.biblion.ru>

Славинская Г.В.

Книжное обозрение

Издательство Воронежского государственного, архитектурно-строительного университета выпустило ряд пособий – практикумов по химии для бакалавров разных специальностей.

О.В. Артамонова, Е.А. Хорохордина. Химия элементов: практикум. - Воронеж, 2011. – 96с.

Практикум написан с учетом специфики обучения бакалавров – материаловедов. Каждая работа сопровождается вопросами и заданиями для самостоятельного решения, а также примерным вариантом контрольного задания. Практикум содержит элементы качественного анализа, что особенно важно для материаловедов любого профиля. Данная методическая разработка дает возможность изучить химию элементов всех групп периодической системы Д.И. Менделеева, отработать навыки получения, выделения и очистки соединений элементов, а также исследовать их свойства. Все работы предложенного практикума начинаются с изучения свойств элементов, а заканчиваются синтезом их наиболее важных природных или широко используемых в практике соединений, что дает возможность творчески применить полученные знания и навыки.

Лабораторный практикум по химии: учеб. пособие/ О.Р. Сергуткина [и др.]: под общей ред. О.Р. Сергуткиной. 4-е изд. переработанное и доп. – Воронеж, 2011. – 108с.

Практикум представляет собой опыт многолетнего совершенствования учебного пособия по химии для студентов всех специальностей строительного профиля. Труд коллектива преподавателей кафедры физики и химии Воронежского государственного инженерно-строительного университета. В методической разработке отражены важнейшие разделы программы по химии. Практикум максимально адаптирован к современным требованиям подготовки обучающихся и дает возможность самостоятельно осуществить эксперимент, изучать методические и практические вопросы общей химии, контролировать уровень подготовки и усвоение материала. Представленные лабораторные работы дают возможность использовать практикум для подготовки студентов самых различных направлений, варьировать задания для обучающихся разной степени подготовки.

Лабораторный практикум по химии / О.Б. Рудаков, Л.Г. Барсукова, Е.А. Хорохордина. – Воронеж, 2011. – 124с.

Лабораторный практикум по химии рассчитан на студентов, обучающихся по специальности «Пожарная безопасность» и бакалавров по направлению «Нефтегазовое дело». Предложенное пособие является не только руководством к выполнению лабораторных работ, но также руководством к выполнению домашних заданий и подготовке к контрольным работам, тестированию. В пособии представлены работы по общей и органической химии, работы, связанные с пожароопасностью различных веществ, материалов, анализу и контролю за их использованием. Практикум может быть использован студентами других специальностей и направлений, где программа по химии сочетает в себе вопросы по общей, неорганической и органической химиям.

Барсукова Л.Г.

Памятка авторам Научного Вестника ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения»

Научный Вестник публикует работы авторов независимо от их гражданства и ведомственной принадлежности. Редколлегия журнала просит авторов при оформлении статей выполнять следующие правила.

1. Статьи представляются в электронном и печатном виде (1 экз.).
2. Основной текст набирается в Word версии 2007 (2003) г, шрифтом Times New Roman Cyt, 12 пт., 1 межстрочный интервал. **Поля слева 2,5 см, справа 1,5 см, сверху 2 см, снизу 3 см. Без переносов!**
3. Полуужирным шрифтом указываются: слева в абзац 1,27 см - **УДК**, строкой ниже – **инициалы и фамилии авторов**, ниже – **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ прописными буквами по центру страницы**.
5. Через 2 пробела - аннотация объемом 3-5 строк *курсивом* с отступом слева и справа по 1,27 см. (в т.ч. на английском языке).
6. Через 2 пробела – **ключевые слова** - *не более двух строк (10 пт., курсив)*. (в т.ч. на английском языке).
7. Через 2 пробела - текст статьи.
8. Статья должна быть хорошо структурирована. Желательно использовать подзаголовки. **Введение. Теоретическая часть. Экспериментальная часть. Обсуждение результатов. Заключение. Список литературы.** **Подзаголовки располагаются слева с отступом 1,27 см.**
9. Слово «Таблица» пишется справа с указанием номера. Если таблица одна – номер не ставится. Название таблицы располагается по центру, точка не ставится, без отступа. После таблицы оставить 1 пробел. В таблицах выравнивание цифр и текста по центру ячейки. Указывать только значащие цифры, а не все, которые дает калькулятор.
10. Математические формулы набираются с помощью встроенного редактора формул. Формулы располагаются по центру, их номер – в круглых скобках строго по правому краю страницы и отделяются от текста сверху и снизу одним пробелом.
11. Рисунки располагаются после их первого упоминания в тексте. Название рисунка (10 пт, обычный) дается по центру (без отступа) после слова «**Рис.**» (10 пт., полуужирный) с указанием его порядкового номера. Если рисунок в тексте один, его не нумеруют. Точка после названия рисунка не ставится. На рис. не должно быть цветных линий. Толщина линий – не менее 0,2 мм. Между рисунком и его названием – 1 пробел.
12. Ссылки на литературные источники указываются в квадратных скобках.
13. После слов «**Список литературы**» следует пробел в один интервал. Выравнивание по ширине страницы. После текста через пробел даются сведения обо всех авторах (10 пт.) без абзаца.

УДК 666.3.03

А.М. Усачев

**ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННЫЙ СПОСОБ СУШКИ**

Предложен новый контактно-диффузионный способ высушивания сырца керамического кирпича. Получены значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги при различных вариантах и режимах контактно-диффузионной сушки.

Ключевые слова:.....

Рис. 1. Варианты контактно-диффузионной сушки:

1 – высушиваемый сырец; 2 – посредник (плитный или сыпучий); 3 – герметизирующий колпак;

Таблица 1

Основные параметры контактно-диффузионной сушки сырца керамического кирпича

--	--	--	--	--	--	--	--

Список литературы

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
2. Лященко А.К. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора // Журн. структур. химии. - 1968. - Т. 9, № 3. - С. 760-768.

Ковалев Юрий Владимирович - д.т.н., профессор кафедры.....Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail:kovyv@rambler.ru. Тел.: (473) 2-22-22-22

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	3
Суровцев И.С., Никулина Т.Д., Поляков В.А., Рудаков О.Б. Влияние термического воздействия на свойства водного раствора силиката натрия	3
Пополитова С.А., Мыльникова Н.С., Альбинская Ю.С., Снычева Е.В., Глазков С.С. Исследование физико-механических и энергетических характеристик модифицированной древесины	8
А.А. Лукин, З.С. Лукина, А.К.Тарханов, С.С. Пядухов, А.И. Никишина Изменение текстуры при фазовом превращении в сплавах Fe-Ni	15
Снычева Е.В. Сравнительный анализ методов определения свободной поверхностной энергии твердых тел на примере латекса скс – 30 аркм	22
ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ	26
Бобрышев А.Н., Лахно А.В., Перцев В.Т., Зубарев П.А., Кувшинов П.И. Химическая стойкость смесевых полимерных композитов в агрессивных средах	26
Павлов Б.Л., Белко В.Н. К теории открытых систем	33
Сумец М.П., Костюченко А.В. Влияние термического отжига на проводимость гетероструктур (100)Si -LiNbO ₃ .	38
Суровцев И.С., Никулина Т.Д. , Поляков В.А., Рудаков О.Б. К вопросу выбора связующего для создания термоогнестойких вспучивающихся композиций	42
Суровцев И.С., Никулина Т.Д. , Поляков В.А., Рудаков О.Б. Растворы силиката натрия как связующее в термоогнестойких вспучивающихся композициях строительного назначения	47
Шелковникова Т.И., Баранов Е.В., Петухова Н.С., Тищенко И.В. Основные физико-химические закономерности получения пористых материалов из техногенных стекол, обводненных в различных условиях	50
Перцев В.Т., Ткаченко Т.Ф. Пеноматериалы неавтоклавно тверднющ, технология и применение	57
Крылова А.В., Ткаченко Т.Ф., Перцев В.Т. Эффективные модификаторы цементных систем на основе техногенных отходов	61
Рёсснер Ф., Рудаков О.Б., Альбинская Ю.С., Иванова Е.А., Перцев В.Т. Применение микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом в строительстве	64
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	71
Воронов П.В., Бобрышев А.Н., Лахно А.В., Ерофеев В.Т., Зубарев П.А. Кинетические процессы усадки полимерных композитов	71
Славинская Г.В., Малявин М.А., Евдокимова М.С., Свиридов В.В. Свободный средний молярный объем в растворах 1-1 электролитов	75
Моргун Л.В., Смирнова П.В., Моргун В.Н., Костыленко К.И., Пушенко О.В. Воздухововлечение в пеносмеси, как функция растворимости ПАВ в воде	82
Гаркави М.С., Некрасова С.А., Мельчаева О.К., Фишер Х.-Б., Новак С. Термодинамическое обоснование рациональных условий «старения» гипсового вяжущего	89
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	95
Головинский П.А., Алексеева Е.В. Экспресс-анализ сухих строительных смесей.	95
Головинский П.А., Дробышев А.А. Определение электронной структуры методом отрыва электронов ультракоротким лазерным импульсом	101
Шмитько Е.И. Резанов А.А. Бедарев А.А. Управление процессом порообразования ячеистого силикатного бетона за счет фактора давления внешней газовой фазы	110

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	116
Скляров К.А., Колодяжный С.А., Драпалюк Д.А. Метод расчета рациональных режимов работы местной и общеобменной вентиляции	116
Скляров К.А., Грошев М.Д., Сотникова К.Н. Моделирование полей концентраций дымовых газов в сообщающихся помещениях	119
Сотникова К.Н., Переславцева И.И., Филатова О.Н. Оптимизация распределения нагрузки насосов в системе пожаротушения	123
Филатова О.Н., Скляров К.А., Сушко Е.А. Математическая модель полей концентраций нестационарных источников пожаровзрывоопасных веществ	126
Колодяжный С.А., Старцева Н.А., Трусов С.И. Математическая модель переноса пожаровзрывоопасных веществ в сложных вентиляционных условиях	130
Трусов С.И., Гордиенко Н.Н., Порядина Е.В. Моделирование процесса распространения пожаровзрывоопасных веществ в тоннелях	134
Зайцев А.М., Колодежнов С.Н., Щербаков В.И. Об отрицательных последствиях отогрева стальных конструкций с замерзшей водой открытым пламенем, на примере обрушения водонапорной башни Рожновского	138
ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	148
Славинская Г.В. Новые книги.	148
Барсукова Л.Г. Книжное обозрение.	149
Памятка авторам	150

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
2012, выпуск 1.**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 23.03.12. Формат 60x84 1/18. Уч. - изд. 20,0 л. Усл. - печ. л. 21,0.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № 114

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского ГАСУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84