

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕГО ИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ КОМПОНЕНТОВ

Я.Н. Ковалев, В.А. Веренько

БГПА

г. Минск, Беларусь

Рассмотрены вопросы структурообразования нового класса дорожных материалов - бетонов на основе органогидравлических вяжущих. Отмечено, что структура подобных бетонов образована рядом межфазных поверхностей тоберморитового типа. Предложены области практического применения бетонов на органогидравлических вяжущих.

Ключевые слова: бетон, органогидравлические вяжущие, структура, межфазные слои, технология.

В последние годы в дорожном строительстве появились новые бетоны. Основное их отличие - применение двух и более термодинамически несовместимых вяжущих, образующих в структуре материала связи различной природы, прочности и деформативности. К подобным композициям вяжущих можно отнести битум и цемент, битум - серу, битум - кальциевые мыла жирных кислот, битум - каучук и т. д. Термодинамическая несовместимость предполагает способность двух веществ к образованию в любых соотношениях устойчивой однородной системы, т. е. вещества способны объединяться только в виде коллоидных дисперсий и эмульсий.

Проблемы получения и структурообразования данных бетонов рассмотрим на примере наиболее большой их группы - бетонов на органогидравлических вяжущих (ОГВ).

Бетон на ОГВ - искусственный строительный материал, сочетающий в своей структуре свойства термодинамически несовместимых органических (битумов, дегтей) и гидравлических (цемент, гипс, зола) вяжущих. Появление бетонов на ОГВ в дорожном строительстве было связано с рядом причин:

1. Недостаточной надежностью и долговечностью традиционного асфальтобетона на действие современных транспортных нагрузок, что привело к вводу в его состав цементного теста, цемента, пропитки цементным молоком и т. д.

2. Появлением новых энерго- и ресурсосберегающих технологий, требующих в структуре материала воды (эмульсии, вспененные битумы, влажные органиноминеральные смеси и т.д.).

3. Появлением новых технологий ремонта и реконструкции дорожных покрытий (метод Ресайклинга, холодного ремиксирования и т. д.).

Несмотря на большую гамму разновидностей бетонов на ОГВ в настоящее время не изучен механизм их структурообразования, что сдерживает практическое применение и не позволяет обоснованно выбрать вид или тип бетона для конкретного конструктивного слоя дорожной одежды.

Прежде всего следует отметить, что независимо от технологии приготовления бетона степень гидратации для гидравлического вяжущего составляет 50 - 100 % от степени гидратации цементного камня. Обусловлено это флокулированием частиц цемента при смешении, изменением pH среды и появлением условий для эмульгирования битума.

Процессы структурообразования в дальнейшем могут пойти путем формирования кристаллизационной связи (фазовых контактов) между структурными составляющими, а также образованием слоистой тоберморитовой структуры (по И.И. Ахвердову) со сложной системой межфазовых переходных слоев.

В ряде случаев (повышенное содержание цемента, холодные технологии и т. д.), возможно появление фазового контакта (кристаллизационной связи) между прогидратировавшими агрегатами цемента. Эти контакты возникают в разрывах битумных пленок, а также через битумные пленки небольшой толщины. Причинами появления кристаллизационных связей при наличии углеводородных пленок являются: внутрикристаллическое давление, перенос ионов в следствии диффузии, разрыв углеводородных пленок в результате контракции, частичная взаимная растворимость составляющих. Растущие кристаллы гидратных новообразований оказывают давление на битумные пленки. Порядковое значение давления колеблется от 1 до 10 г/см и превосходит прочность битумной пленки при положительных температурах (0-1 г/см). Такое положение создает условия практически беспрепятственного внедрения кристаллов в пленки органического вяжущего. Если толщина пленки не будет превышать двойного размера кристаллов возможно их соединение. Однако, как показали исследования газозовые контакты в структуре бетонов на ОГВ являются достаточно слабыми и не играют роли в процессе структурообразования.

В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что основным структурообразующим элементом бетонов на ОГВ являются межфазные переходные слои кластерного типа. Дело в том, что хотя гидравлические и органические вяжущие являются термодинамически несовместимыми и не могут образовать устойчивой однофазной системы, граница раздела фаз является размытой и осуществляется через межфазные переходные слои. На формирование межфазных слоев оказывают влияние как физические (проростание кристаллов, адсорбция, разрушение ассоциатов битума, (перенос ионов), так и химические (образование связей типа $Me^{+}-OOCR$, водородных- H и O и др.) процессы. Появление переходных слоев кластерного типа выгодно с термодинамической точки зрения. Межатомное взаимодействие частиц в системе цемент-битум-вода может быть рассмотрено и смоделировано на основе двойного взаимодействия типа: цемент (негидротированный) - битум, цемент (гидратированный) - битум, битум-вода, цемент-вода. В соответствии с законами термодинамики это означает, что общую энергию Гиббса системы цемент-битум-вода можно представить в виде энергий Гиббса двойных систем. Математически это выражается формулой вида:

$$F_{ц-б-в} = f(F_{цн-б}, F_{цг-б}, F_{б-в}, F_{ц-в}) \quad (1)$$

где $F_{цн-б}$, $F_{цг-б}$, $F_{б-в}$, $F_{ц-в}$ - энергии Гиббса двойных систем цемент (негидратированный) - битум, цемент (гидротированный) - битум, битум-вода, цемент-вода

f - линейная функция. Физический смысл уравнения (1) состоит в том, что энергия Гиббса цемент-битум-вода может быть представлена в виде разностей химических потенциалов компонентов системы или на основе энергий Ферми компонентов.

Энергия Гиббса двойной системы, например ($F_{цг-б}$) с учетом образования переходных слоев кластерного типа на границе раздела может быть определена из условия:

$$F_{цг-б} = (1-x_1-a_1*x_1)*F_{ц} + (x_1-b_1*x_1)*F_{б} + (a_1*x_1+b_1*x_1)*F_{цн-б} + 2*R*T*[(a_1*x_1)*\ln(a_1*x_1) + b_1*x_1*\ln(b_1*x_1)] \quad (2)$$

где $F_{ц}$, $F_{б}$ - энергия Гиббса прагидратировавшего цемента и битума соответственно;

x_1 - мольная доля битума по отношению к цементу;

a_1, b_1 - коэффициенты, характеризующие долю атомов, находящихся в переходном слое соответственно цемента и битума, значение которых меньше единицы;

$F_{\text{гид-б}}$ - энергия Гиббса атомов границы раздела переходного слоя частиц цемент-битум;

T - температура;

R - универсальная газовая постоянная.

Анализ выражения (2) показывает, что вклад слоя атомов, образуемых частицами цемента и битума, в общую энергию Гиббса зависит от количества атомных слоев битума (коэффициент b_1), цемента (a_1) их поверхностной энергии и энергии раздела ($F_{\text{гид-б}}$). Поскольку энергия Гиббса имеет всегда отрицательное значение, то и $F_{\text{гид-б}}$ меньше нуля, и следовательно, чем больше $F_{\text{гид-б}}$, тем меньше энергия Гиббса всей системы $F_{\text{шт-б}}$ в целом. Вклад a_1, b_1, x_1 в модели (2) позволяет учесть энтропию смешения атомов, находящихся в переходном слое частиц цемент-битум и характеризует число "перестановок", образующих разноименными частицами переходных слоев цемента и битума, так как $a_1, b_1, x_1 < 1$, то вклад этих слоев в модель (2) дает отрицательную цифру (логарифм числа меньше единицы), что также приводит к уменьшению энергии Гиббса, а следовательно, является термодинамически выгодным процессом. Образование межфазных переходных слоев свидетельствует о "тоберморитовой" структуре бетонов на ОГВ, что позволяет распространить теорию И.Н. Ахвердова на вопросы структурообразования термодинамически несовместимых вяжущих. Используя изложенные представления была разработана структурная модель бетонов на ОГВ. В результате ее анализа и расчетов на ЭВМ были получены следующие принципиальные результаты:

1. Зависимость между маркой минерального вяжущего и прочностью композита близка к линейной. Увеличение марки (прочности) гидравлического вяжущего целесообразно при его объемной доле более 50-60 %. Поэтому для ряда бетонов (особенно первой группы) можно использовать низкомарочные вяжущие.

2. Повышение прочности и протяженности переходных слоев влияет аналогично увеличению марки гидравлического вяжущего. Следовательно второй путь регулирования структуры и свойств бетонов на ОГВ это увеличение переходных зон за счет создания условий для переноса ионов в контактной зоне (применение эмульсий). Таким образом, проведенные теоретические и экс-

периментальные исследования процессов структурообразования бетонов на ОГВ позволили выработать прогнозные модели оптимальных составов для проведения опытно-промышленных работ.

В РБ опытные работы начали выполнять с 1985 года (дегтезолминеральные композиции, бетоны, полученные способом отдельного бетонирования и др.). В результате обобщения и анализа авторы предлагают для широкого внедрения следующие материалы и технологии:

1. Бетоны на ОГВ, полученные горячим способом с вводом воды на стадии укладки. Подобные бетоны не требуют нового оборудования. Однако их применение возможно только локальных небольших объектов (отдельные, наиболее напряженные перекрестки, остановки общественного транспорта и др.).

2. Бетоны на основе эмульсий и портландцемента, обладающие наиболее высокой надежностью и долговечностью. Их применение возможно как на городских, так и загородных автомагистралях. Для их широкого внедрения следует расширить сеть асфальтобетонных заводов, работающих по холодной технологии.

3. Бетоны получаемые путем обработки старого дробленого асфальтобетона битумной эмульсией и цементом. В этом случае необходимо разработать отечественную машину холодного фрезерования и передвижной смеситель достаточно высокой производительности.

4. Для повышения эффективности применения бетонов на ОГВ для их приготовления следует использовать отдельную электронно-ионную технологию и руководствоваться принципами активационно технологической механики бетонов.