

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ БЕТОНА И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Краткий конспект лекций для студентов специальности  
1-70 03 01 Автомобильные дороги

БРЕСТ 2022

УДК 691:[53+54](075.8)

Рассмотрены основные разделы курса «Физико-химические основы технологии строительных материалов»: теоретические основы дорожно-строительного материаловедения, основные закономерности структурообразования дорожных бетонов на цементных, битумных и органогидравлических вяжущих; вопросы влияния структуры на механические свойства и долговечность дорожных покрытий. Кратко описаны основные методы исследования строительных материалов.

Для студентов специальности 1-70 03 01 Автомобильные дороги. Может быть полезна студентам и магистрантам строительных специальностей.

Составитель: Шалобыта Т.П., доцент кафедры технологии бетона и строительных материалов, к.т.н., доцент

Рецензенты: д.т.н., профессор, Тур В.В., заведующий кафедрой технологии бетона и строительных материалов УО БрГТУ;  
к.т.н., доцент, Сырица Г.В., директор РУП «Сертис»  
РУП «Белстройцентр».

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Современная культура, существование человечества базируются на использовании технологий. Добыча и переработка полезных ископаемых и пищевых продуктов, резание, точение, плавление, полировка – без технологических процессов не обходится ни энергетика, ни пищевая промышленность, ни электроника, ни медицина, ни другие отрасли жизнеобеспечения человека. Одна из важнейших отраслей – строительная, развивается в направлении создания новых высокоэффективных материалов, технологий, оборудования на основе физико-химических законов, определяющих структуру и свойства материалов в условиях строительства и эксплуатации инженерных сооружений.

Целью учебной дисциплины «Физико-химические основы технологии строительных материалов» является получение комплексного представления о физико-химических основах технологии производства дорожных и строительных материалов. Так как прогресс в технологии производства и устройства дорожных покрытий тесно связан с физико-химическими представлениями, то физическая химия и физико-химическая механика в дорожном и строительном материаловедении являются теоретической основой технологии дисперсных строительных материалов.

Курс лекций по дисциплине «Физико-химические основы технологии строительных материалов» базируется на фундаментальных исследованиях в области естественных наук, связанных с проведением различных физико-химических и механических процессов, в результате которых получают дорожно-строительные материалы с разнообразными характеристиками. Курс содержит материал таких дисциплин как физическая и коллоидная химия, бетоноведение, дорожно-строительные материалы и изделия, ПАВ в дорожном строительстве, дорожные композиционные материалы, вопросы модифицирования и переработки асфальтобетонов и др.

История развития наук о строительных материалах и технологиях уходит в далекое прошлое. Профессор И.А. Рыбьев выделяет три основных, не одинаковых по продолжительности этапа развития, между которыми нет четких разделительных границ. Главным критерием для их выделения во времени является состояние производства, поскольку его совершенствование во многом определялось потребностями общества в материалах.

Первый этап (до 1-й пол. XIX в.) является наиболее длительным по времени. Исходной точкой отсчета начала развития признан момент получения керамики путем осознанного изменения структуры глины при ее обжиге.

Второй этап (2-я пол. XIX в. – 1-я пол. XX в) характеризуется созданием новых материалов и их массовым производством, основанным на бурном развитии технологий, промышленности, строительством многочисленных инженерных сооружений. Кроме того, развитию способствовали новые открытия в области исследования составов, структуры и оценки свойств материалов. Ярким примером является открытие в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей, что позволило создать фундаментальный физический метод изучения структуры различных материалов. Второй этап существенно отличается от первого. На первом этапе устанавливались лишь общие связи между атомно-молекулярным составом веществ и их свойствами, на втором этапе главным стало всестороннее изучение конкретных материалов, создаваемых для возводимых строительных объектов, обеспечение их высокого качества за счет постоянного развития и совершенствования технологий. Наблюдается также начало четкой дифференциации исследований применительно к запросам

отдельных производств материалов. На этом этапе каждая отрасль производства получала от науки максимум информации о необходимом для нее сырье, способах его переработки, объективных методах оценки свойств готовой продукции, ее стандартизации и путях дальнейшего улучшения качества.

Третий этап развития науки о строительных материалах и технологиях охватывает современный период, начавшийся со 2-й половины XX в. Для него характерны следующие особенности:

1) дальнейшее расширение объема производства традиционных и появление новых материалов; при этом наблюдается возросший уровень теоретических исследований применительно к конкретному виду материалов и технологий;

2) интеграция научных знаний о строительных материалах и технологиях. Физико-химическая механика, (основоположник – академик П.А. Ребиндер), сложилась как наука о явлениях и закономерностях, происходящих в технологических процессах, и объединила пространства научных исследований и технологических регламентов.

На современном этапе наука о материалах представляет собой систему обобщенных взглядов и характеризуется коренным пересмотром критериев прогрессивных технологий с выходом их на оптимальные значения. При этом четко прослеживается действие законов развития материи в системах «структура — состав — свойства» с научной конкретизацией категории «оптимальная структура материала». Для искусственных материалов определяющей является технология, так как именно она в основном позволяет формировать оптимальную структуру.

*Технология* – совокупность методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе производства продукции.

Задача технологии как науки – выявление физических, химических, механических и других закономерностей с целью определения и использования на практике наиболее эффективных производственных процессов. Основными элементами технологического процесса являются сырье, энергия и аппаратура (оборудование). Они тесно связаны между собой, взаимно обуславливают друг друга и зависят от состояния экономики и научно-технического прогресса в отрасли.

Основными критериями эффективности технологии является качество производимой продукции, ее себестоимость и экологические характеристики технологии. Качество продуктов технологии – строительных материалов и изделий определяется совокупностью их свойств.

Одним из основных принципов технологических процессов производства дорожных и строительных материалов высокого качества является комплексность использования различных методов воздействия на исходное сырье и полученный материал.

## **2. ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Дисперсные системы широко распространены в природе и играют важную практическую роль, чем и определяется не только научное, но и народнохозяйственное значение коллоидной и физической химии. Природные воды, облака, дым, почва, глина – все это примеры природных дисперсных систем.

*Дисперсная система* – это система, в которой большая совокупность мелких частиц одного или нескольких веществ равномерно распределены между частицами другого вещества.

*Дисперсной фазой* называют мелкие частицы вещества, которое распределено в системе. *Дисперсионной средой* называют вещество, в котором распределена дисперсная фаза. Дисперсная система может быть гомогенной и гетерогенной.

Важной характеристикой дисперсных систем есть степень измельчения частиц дисперсной фазы или степень дисперсности (D) – это величина, обратная размеру частицы(d) – мера раздробленности вещества

$$D = 1/d, \text{ м}^{-1} \quad (1)$$

Чем меньше размер частицы, тем больше дисперсность системы.

Из уравнения следует, что чем меньше размер частиц, тем больше степень дисперсности системы (высокодисперсные системы) и, наоборот, чем больше размер частиц, тем меньше степень дисперсности (низкодисперсные системы). Если в системе частицы сильно различаются по размерам, то система – полидисперсна. От дисперсности частиц зависят многие свойства дисперсных систем, например, их устойчивость, оптические свойства, осмотическое давление, седиментация и т.д.

## 2.1. Классификация дисперсных систем.

Классификация реальных систем по степени дисперсности.

*Грубодисперсные системы* – это дисперсные системы с размером частиц  $10^{-4} \dots 10^{-7}$  м. *Коллоидно-дисперсные системы* с размером частиц от  $10^{-7} \dots 10^{-9}$  м (1 – 100 нм). Коллоидно-дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой (Т/Ж) часто называют *коллоидными растворами* (*гидрозоли* или просто *золи*, если дисперсионной средой является вода).

*Молекулярные и ионные растворы* с размером частиц менее  $10^{-9}$  м.

Свойства систем существенно отличаются в зависимости от размера составляющих их частиц, однако в основу классификации положены не только дисперсность, но и свойства этих систем (таблица 1).

Таблица 1– Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Гетерогенные Термодинамически неустойчивы  Стареют со временем Частицы не проходят через бумажный фильтр Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны, целофан) Отражают свет, поэтому непрозрачны  Частицы видны в оптическом микроскопе	Гетерогенные Термодинамически неустойчивы, но устойчивы кинетически  Стареют со временем Частицы проходят через бумажный фильтр Частицы не проходят через ультрафильтры (мембраны, целофан) Прозрачные, но рассеивают свет, поэтому опалесцирующие и дают конус Тиндаля  Частицы видны в электронном микроскопе, в ультрамикроскопе	Гомогенные Термодинамически устойчивы  Не стареют Частицы проходят через бумажный фильтр Частицы проходят через ультрафильтры (мембраны, целофан) Прозрачные, неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается Частицы не видны в современных микроскопах

Классификация по агрегатному состоянию. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды все дисперсные системы можно разделить на 8 типов. Так как необходимым условием образования дисперсной системы является гетерогенность системы (ограниченная растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде), то система типа "газ в газе" не включается в данную классификацию вследствие их неограниченной растворимости друг в друге (таблица 2).

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или "масло в воде" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и *обратные*, или "вода в масле" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также *пены* (газ диспергирован в жидкости) и *пористые тела* (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость).

Таблица 2 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли, порошки
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты, глины
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал, грунт
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы, сталь, бетон

Классификация по межфазовому взаимодействию.

Коллоидные системы (*эмульсии, цементные, известковые растворы*), в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды:

а) *лиофобные* (золи) это системы, в которых слабые силы межмолекулярного взаимодействия. К ним принадлежат лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены. Лиофобные золи это коллоидные растворы. Эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

б) *лиофильные* это системы, в которых интенсивное взаимодействие между фазой и средой. К ним принадлежат растворы высокомолекулярных соединений, ВМС которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов.

Классификация по кинетическим свойствам дисперсной фазы.

Согласно этой классификации все дисперсные системы можно разделить на два класса: *свободнодисперсные системы* и *связнодисперсные системы*.

К *свободнодисперсным* системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и способны

независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием теплового движения или силы тяжести. К ним относятся лиозоли, аэрозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии.

К *связнодисперсным* системам относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет молекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки (структуры). Такие частицы, не способны перемещаться, а могут лишь совершать колебательные движения. Это образованные из золь гели, концентрированные суспензии (пасты) и концентрированные аэрозоли.

## **2.2. Основные свойства дисперсных систем.**

*Броуновское движение* проявляется хаотическим непрерывным движением частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя (дисперсионной среды), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Перемещаться частицы могут в различных направлениях. Траектория их движения представляет собой ломаную линию неопределенной конфигурации.

*Диффузия* – это самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций ионов, молекул или коллоидных частиц вследствие их беспорядочного теплового (для истинных растворов) или броуновского (для дисперсных систем) движения. Диффузия заканчивается с достижением равномерного распределения частиц по всему объему.

*Осмотическое давление* – избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану. Зависит от количества свободно движущихся частиц. Осмотическое давление коллоидных растворов ничтожно мало по сравнению с таковым в истинных растворах. Второй особенностью осмотического давления коллоидных растворов является его непостоянство. В связи с термодинамической неустойчивостью коллоидных растворов в них непрерывно протекают процессы агрегации и дезагрегации, приводящие к изменению числа осмотически активных частиц в единице объема, а, следовательно, и осмотического давления.

*Седиментация* – это самопроизвольное оседание частиц под действием силы тяжести. В свободнодисперсных системах частицы вещества, диспергированные в дисперсионной среде, находятся под действием двух противоположно направленных сил: силы тяжести и сил диффузии. В истинных растворах ввиду малой массы их частиц (молекул, ионов, атомов) силы диффузии преобладают над силами тяжести, происходит выравнивание концентраций по всему объему системы. В грубодисперсных системах, где размер частиц довольно велик, сила тяжести значительно больше сил диффузии, что способствует осаждению и концентрированию частиц на дне сосуда. Если при достижении равновесия основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке (или всплывет), систему считают кинетически (седиментационно) неустойчивой. Это характерно для грубодисперсных систем (суспензий, эмульсий и т.п.). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является кинетически устойчивой. К таким системам относятся коллоидные растворы (золи). В коллоидных растворах между силами тяжести и силами диффузии устанавливается седиментационное равновесие.

Специфика *оптических* свойств дисперсных систем обусловлена их основными признаками: гетерогенностью и дисперсностью. Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому для них характерна оптическая неоднородность. Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями, как его преломление, поглощение, отражение и рассеяние. Преобладание одного из этих явлений зависит главным образом от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц. В грубодисперсных системах размер частиц превышает длину волны видимой части спектра, что способствует отражению света от поверхности частиц. Поэтому данные растворы мутные (непрозрачные). В истинных растворах размеры частиц растворенного вещества (молекулы, ионы, атомы) значительно меньше длины волны. Такие растворы оптически пусты (прозрачные).

В высокодисперсных системах (коллоидных растворах) размер частиц соизмерим с длиной волны видимого света, в результате чего в таких растворах преобладает светорассеяние. Для коллоидных неокрашенных растворов светорассеяние проявляется в виде *опалесценции*, т.е. свечения матового цвета, чаще всего голубоватых оттенков. Благодаря светорассеянию коллоидные растворы можно легко отличить от молекулярных и ионных.

### **2.3. Теоретические основы структурообразования.**

Строительные и дорожные материалы (бетоны, известь, гипс, цемент, керамика и т.д. – это в основном грубодисперсные системы с размером частиц более  $10^{-9}$  м. Для них Ребиндером П.А. определены два основных типа пространственных структур – *коагуляционные* и *конденсационные*. В коагуляционных структурах контакт между частицами осуществляется через тонкие прослойки дисперсионной среды и точечные контакты или при участии макромолекул. Конденсационные структуры возникают путём склеивания, сваривания, срастания частиц дисперсной фазы на отдельных участках поверхности. В коллоидном растворе в начале коагуляционного взаимодействия агрегаты из двух, трех (а иногда и целой цепочки) первичных дисперсных частиц – сохраняют текучесть (скрытая коагуляция) до образования сетки. Но уже дальнейший рост агрегатов приводит к образованию коагулята (седимента) или геля. Возникает твердообразная коагуляционная структура, которая может быть плотной или рыхлой. Свежевозникшие коагуляты во многих случаях часто переходят в состояние золь. Изотермический переход коагулята в золь называется *пептизацией*, а вызывающие его вещества – пептизаторами. Пептизаторы ионной (электролиты) и молекулярной природы стабилизируют дисперсные системы и, адсорбируясь на поверхности первичных частиц, ослабляют взаимодействие между ними, приводя к распаду агрегатов, и коагуляты переходят в золь. Со временем пептизируемость коагулятов в результате развития точечных контактов между первичными частицами уменьшается, происходит упрочнение коагуляционных структур или так называемое старение коллоидов. Проявляется оно в агрегации частиц дисперсной фазы, в уменьшении их числа и степени гидратации, в уменьшении поверхности раздела между фазами и адсорбционной способности. Прочность коагуляционных структур незначительна, так как сетчатый каркас из дисперсных частиц удерживается за счет межмолекулярных сил, которые невелики.

Для коагуляционных структур характерно явление *тиксотропии*. При механических воздействиях происходит разрушение структуры с переходом



в текучее состояние и в покое – самопроизвольное восстановление структуры, как бы «отвердевание». При высушивании материалов с этой структурой коагуляционные контакты переходят в точечные, теряют пластичность и прочность материала быстро возрастает.

Конденсационные дисперсные структуры в зависимости от механизма возникновения фазового контакта разделяют на: структуры спекания (срастания) и кристаллизационные структуры твердения. Структуры спекания возникают в результате сварки, сплавления, спекания или склеивания дисперсных частиц в точках касания. Они получаются при термической обработке, когда частицы дисперсной фазы «свариваются» по местам точечных контактов. Таким образом, конденсационная структура представляют собой непрерывные каркасы дисперсной фазы и дисперсионной среды, вдвинутые друг в друга и не потерявшие дисперсности. Однако она может быть получена и при конденсации дисперсной фазы из пересыщенных растворов или расплавов. При образовании и росте зародышей новой фазы из концентрированных пересыщенных систем может возникнуть непрерывный сетчатый каркас путем срастания и переплетения растущих частиц дисперсной фазы. Если эти частицы представляют собой кристаллы, то возникающие структуры называют кристаллизационно-конденсационными структурами твердения. Сцепление элементов конденсационных структур дополняется образованием химических связей, что обуславливает значительную их прочность. Конденсационные структуры не тиксотропны и не пластичны, это упруго-хрупкие, необратимо разрушаемые структуры, в отличие от тиксотропно-обратимых коагуляционных структур.

#### **2.4. Физико-химическая механика.**

*Физико-химическая механика* – это наука о закономерностях формирования структур в разных дисперсных системах и материалах, устанавливаемых путем изучения механизма молекулярно-поверхностных явлений в процессе образования и разрушения этих структур. Знание закономерностей формирования структур позволяет получать материалы с заданными свойствами с помощью технологических процессов переработки разнообразных веществ и материалов, применяемых в качестве исходного сырья.

Основное требование, предъявляемое к любым материалам: они должны обладать высокими структурно-механическими характеристиками, определяющими их долговечность и надежную работу в инженерной конструкции. Это достигается при максимальном приближении их прочности к прочности бездефектного твердого тела. Одной из основных причин значительного различия (часто на несколько порядков) в свойствах бездефектных твердых тел и реальных дисперсных материалов является несовершенство технологических процессов получения последних. Это относится к процессам обработки поверхности частиц исходных компонентов, их смешения (гомогенизации), транспортирования и уплотнения смеси.

Появление в структуре микронеоднородностей различных видов, стимулирующих разрушение материалов даже при пониженных напряжениях, во многом объясняется именно несовершенством технологии и является следствием определенных особенностей высококонцентрированных дисперсных систем. Основные из них проявляются в сочетании сильно развитой межфазной поверхности и большой концентрации дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде. Главное следствие такого сочетания заключается в том, что в концентрированных системах самопроизвольно, за счет сцепления частиц

дисперсных фаз между собой, возникают термодинамически устойчивые пространственные структуры. В таких системах доминирующим является соотношение между потенциальной энергией взаимодействия (сцепления) частиц и кинетической энергией, передаваемой этим частицам в процессе технологического передела. Методика исследования высококонцентрированных дисперсных систем предусматривает, прежде всего, изучение закономерностей образования и разрушения пространственных структур дисперсных систем при воздействии на них энергетических факторов внешней среды. При исследовании структурно-механических свойств дисперсных систем на первый план выдвигается не классическая реология, главная задача которой – изучение реологических свойств систем и влияния на них отдельных факторов, а управляющая реология, требующая обоснования такого сочетания различных видов воздействий, при котором обеспечивается заданный оптимальный уровень структурно-реологических характеристик системы в течение всего технологического процесса.

Таким образом, физико-химическая механика позволяет анализировать процессы образования и разрушения структуры материалов и целенаправленно управлять ими. Она является основой современного материаловедения и технологических процессов, используемых при переработке исходного сырья и получении готовых материалов в виде сложных дисперсных систем.

### 2.5. Поверхностные явления.

Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу внутреннего давления, т.е. совершить определенную механическую работу. Чем больше площадь поверхности жидкости  $S$ , тем большую работу (энергию) надо совершить (затратить). Эта энергия  $E_{\Gamma}$  называется *поверхностной энергией Гиббса*:

$$E_{\Gamma} = \sigma \cdot S, \quad (2)$$

где  $S$  – удельная поверхность;

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, т.е. удельная работа, затраченная на образование поверхности раздела фаз.

Коэффициент *поверхностного натяжения* (или просто *поверхностное натяжение*) может иметь силовое и энергетическое выражение. С одной стороны *поверхностное натяжение* – это *поверхностная энергия Гиббса* единицы поверхности (т.е. удельная *поверхностная энергия Гиббса*). Следовательно, равна работе, затраченной на образование единицы площади поверхности. Единица измерения  $\sigma$  в этом случае – джоуль на квадратный метр ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ). Силовое определение *поверхностного натяжения* формулируется следующим образом: сила, действующая на поверхности тела по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при данном объеме. В этом случае единицей измерения является ньютон на метр ( $\text{Н}/\text{м}$ ).

С увеличением температуры наблюдается уменьшение *поверхностного натяжения* за счет ослабления молекулярных сил, в результате чего молекулы *поверхностного слоя* отрываются (процессы кипения, испарения). Стремление к уменьшению поверхности наблюдается и у твердых тел. В природе

металлов и твердых тел границы зерен обладают избытком свободной энергии вследствие нарушения структуры, что очень важно для процессов смачивания, адсорбции, разрушения и деформации.

Для дисперсных систем одной из основных характеристик является удельная поверхность частиц, которая может быть определена на специальных устройствах. *Удельная поверхность* – это сумма всех поверхностей  $S$  такого числа частиц, общий объем  $V$  которых равен  $1 \text{ см}^3$ . Таким образом, с увеличением размера частиц удельная поверхность уменьшается и наоборот. При дальнейшем дроблении дисперсной части исчезает поверхность раздела между частицей и средой и образуется гомогенная система (молекулярная смесь или истинный раствор). Явления, происходящие на поверхности раздела фаз имеют огромное значение,

на них основаны такие процессы, как: обогащение руд, смазка, поглощение вредных газов, смачивание твердой поверхности и др.

Поверхностное натяжение твердого тела непосредственно замерить невозможно, но всегда поверхностное натяжение твердого тела значительно больше, чем поверхностное натяжение жидкости. На этом основан процесс *смачивания* – один из основных процессов получения дорожных строительных материалов. Приготовление широко распространенных строительных материалов (цементо- и асфальтобетонов, керамики, пластмасс, мастик) обязательно включает важную технологическую операцию - покрытие твердой фазы (частиц минеральных материалов) жидкой дисперсной средой (водой, битумом, полимером, эмульсией). Это делается для придания системе подвижности и осуществления формования изделия. В отдельных случаях создания каркасных материалов или защиты бетонных и каменных конструкций от коррозии широко используют пропитывание пористых материалов специальными жидкостями. В обоих случаях происходит *смачивание*. Мерой смачивания является *краевой угол смачивания*  $\theta$ , образующийся между касательной к поверхности жидкости. Краевой угол отсчитывается в сторону жидкости. Условие равновесия капли на твердой поверхности при контактном смачивании определяется соотношением поверхностного натяжения на трех границах фаз (жидкой, твердой, твердожидкой) согласно уравнению Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos\theta, \quad (3)$$

где  $\sigma_{тг}$  – поверхностное натяжение на поверхности раздела фазы твердое тело-газ;

$\sigma_{тж}$  – поверхностное натяжение твердожидкой фазы;

$\sigma_{жг}$  – поверхностное натяжение на поверхности фазы жидкость-газ;

$\cos\theta$  – косинус краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания острый – поверхность *гидрофильная*, краевой угол смачивания тупой, косинус угла меньше 0, но больше 1 – поверхность *гидрофобная*. По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания: *иммерсионное смачивание*, когда твердое тело полностью погружается в жидкость, и *контактное смачивание*, которое протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).

*Когезией* называют притяжение однородных молекул, атомов или ионов, обусловленное всеми видами межмолекулярного и межатомного взаимодействия

внутри одной фазы. Простейший пример когезии – прочность однородных веществ в жидком состоянии (битум, деготь, полимер) или в виде твердого тела (прочность асфальтобетона). Таким образом, когезия определяет существование вещества в твердом и жидком состояниях, которые характеризуются высокой когезией. Газообразные вещества обладают малой когезией.

*Адгезия* – слипание разнородных молекул твердых или жидких тел. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Работа когезии равна энергии, которую нужно затратить на преодоление сил сцепления между молекулами данной фазы. Численно работа когезии ( $\text{Дж/м}^2$ ) равна удвоенному значению поверхностного натяжения:

$$W_k = 2\sigma, \quad (4)$$

Работа адгезии – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. По величине работы адгезии можно прогнозировать прочность адгезионной связи (прилипания, склеивания). Работу адгезии также выражают в  $\text{Дж/м}^2$ . Формой адгезии является смачиваемость, т.е. способность прилипания жидкости к твердому телу. При разрыве образуются две поверхности и исчезают фазовые границы, что согласуется с законом Дюпре. Для случая адгезии в системе твердое тело-жидкость, уравнение имеет вид:

$$W_a = \sigma_{\text{тж}}(1 + \cos\theta), \quad (5)$$

Работа адгезии тем больше, чем сильнее молекулярное притяжение жидкости к твердой поверхности, т.е. лучше смачивание. Если работа адгезии меньше половины работы когезии, то жидкость не смачивает твердую поверхность.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами и жидкостями называются *адсорбцией*. Это поверхностный процесс, заключающийся во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей и электростатических сил.

Классическое уравнение адсорбции – это уравнение Гиббса, которое показывает соотношение между адсорбцией и изменением поверхностного натяжения с концентрацией разбавленного раствора:

$$\Gamma = - \frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{C}{RT}, \quad (6)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция, моль/см<sup>2</sup>;

$C$  – равновесная концентрация, моль/л;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К.

*Хемосорбция* - разновидность адсорбции, которая протекает под действием сил основных валентностей, т.е. сопровождается химическим взаимодействием. Хемосорбция зависит от природы фаз. При повышении температуры она усиливается. Хемосорбция практически необратима и приводит к образованию прочных поверхностных (буферных) слоев между адсорбентом и адсорбатом.

## 2.6. Поверхностно-активные вещества.

*Поверхностно-активными веществами (ПАВ)* называют такие химические соединения, которые адсорбируются на поверхностях раздела жидкостей и твердых тел и влияют на их физико-химические или химические свойства. ПАВ являются, как правило, соединениями, молекулы которых состоят из двух главных частей – радикала и функциональной группы.

*Радикал* – представляет собой группу атомов, которая при ряде химических превращений неизменна и переходит из молекулы одного соединения в молекулу другого. Радикалы образуются, например, при отщеплении в молекулах углеводородов органических соединений атомов водорода. Так, если в любом предельном (насыщенном) соединении, относящемся к классу парафинов типа  $C_nH_{2n+2}$ , отщепляется атом водорода, то оставшаяся группа атомов  $C_nH_{2n+1}$  является алифатическим (жирным) радикалом.

Место отщепленного водорода в молекуле может занять другой атом или группа атомов, обладающих определенными свойствами, связанных со стационарным смещением электронов на атомных орбитах, что обуславливает наличие определенного электрического диполя и дипольного момента всей молекулы. Такие атомы или группы атомов называются *функциональными группами*.

Наиболее часто встречающиеся в составе ПАВ функциональные группы:

- гидроксильная: (– OH);
- карбоксильная: (– COOH);
- альдегидная: (– COH);
- аминная (аминогруппа): (– NH<sub>2</sub>);
- нитрогруппа: (– NO<sub>2</sub>);
- сульфогруппа: (– SO<sub>3</sub>H).

По количеству функциональных групп в молекуле ПАВ могут быть одно-, двух- и многоосновными.

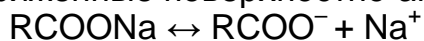
Соединения, в которых алифатический радикал содержит менее 10 атомов углерода, как правило, не обладают поверхностной активностью, т.е. способностью адсорбироваться и понижать поверхностное натяжение жидкостей или поверхностную энергию твердых тел. При содержании в радикале более 10 атомов углерода они обычно поверхностно-активны и называются *высшими жирными ПАВ*.

Классификация ПАВ по способности образовывать ионы и заряду ионов.

Принципиально все ПАВ разделяют на две большие группы: *ионогенные* соединения, при растворении в воде диссоциирующие на ионы, и *неионогенные*, которые на ионы не диссоциируют.

В зависимости от того, какими ионами обусловлена поверхностная активность ионогенных веществ – анионами или катионами, ионогенные вещества подразделяются на *анионактивные*, *катионактивные*, *амфотерные*. Анионактивные ПАВ активны в щелочных растворах, катионактивные – в кислых, амфотерные – в тех и других.

Анионактивные вещества в щелочных растворах, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы (анионы):



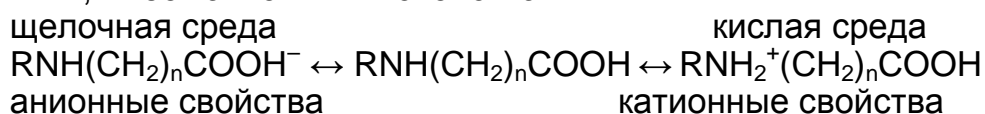
Катионактивные вещества при диссоциации в кислых растворах образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы (катионы):



К анионактивным ПАВ относятся: карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (RCOONa) и др.

К катионактивным ПАВ относятся амины, аммониевые основания:  $\text{RNH}_2$ ;  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ .

Амфотерные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая – основной характер, например карбоксильную и аминную группу. В зависимости от среды амфотерные соединения обладают анионными, либо катионными свойствами:



Неионогенные ПАВ, растворяясь в воде, не образуют ионов.

К группе неионогенных ПАВ относятся продукты оксиэтилирования жирных кислот, спиртов, аминов и др.

#### Классификация ПАВ по механизму действия

В зависимости от действия ПАВ в дисперсных системах они делятся на 4 группы:

*К первой группе* относятся низкомолекулярные, истинно растворимые в воде ПАВ, например спирты. Они являются слабыми смачивателями и пеногасителями.

*Ко второй группе* относятся ПАВ диспергаторы и эмульгаторы. Адсорбируясь, эффективно понижают свободную поверхностную энергию жидкости или твердого тела и тем самым облегчают процесс образования новых поверхностей и диспергирование. Эти вещества обладают и некоторыми стабилизирующими действиями. В результате ориентированной адсорбции ПАВ второй группы гидрофобизируют твердые поверхности и, наоборот, гидрофилизуют гидрофобные поверхности.

*В третью группу* объединены ПАВ, являющиеся хорошими стабилизаторами. Поверхностная активность их сравнительно мала. Эти ПАВ являются также хорошими адсорбционными пластификаторами – пластифицируют структуру, понижая их прочность и структурную вязкость. В цементных растворах и бетонах это позволяет переходить к жестким и вместе с тем однородным смесям, способствуют равномерности перемешивания, повышает плотность и долговечность (морозостойкость), приводит к повышению прочности и к снижению расхода цемента. В технологии получения битумоминеральных материалов эти ПАВ повышают сцепление битума с минеральными заполнителями, обеспечивают равномерное перемешивание асфальтобетонной смеси; укрепляют, стабилизируют грунты, используемые в качестве конструктивного слоя дорожных одежд.

*Четвертая группа ПАВ* – это вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, смачивающим и гидрофобизирующим действием. Они также эффективные эмульгаторы и стабилизаторы эмульсий. В эту группу входят мыла жирных кислот и аминов.

#### Классификация ПАВ по растворимости в воде и маслах.

Растворимость ПАВ в той или иной среде зависит от молекулярной структуры, которая определяет, какие будут вещества: водорастворимые, водомаслорастворимые, маслорастворимые.

## **2.7. Основы реологии.**

*Реология* – наука о деформационном поведении твердых, вязких и эластичных материалов под нагрузкой во времени. Реологические свойства идеализированных тел – упругость, вязкость, пластичность. В основе описания деформирования однородных моно- фазных материалов обычно лежит

модель идеального материала (тела), обладающего только одним фундаментальным свойством и единственной реологической характеристикой: модулем упругости  $E$ , коэффициентом вязкости  $\eta$  или пределом текучести  $\sigma_0$ . Понятие идеального тела необходимо рассматривать как давно сложившуюся схематизацию его поведения при деформировании. В результате комбинирования разного числа различных типов соединения друг с другом известных элементов идеальных реологических тел (пружина, поршень, трибометр) можно создавать реологические модели различной сложности, по своим свойствам приближающиеся к реальным (модели Максвелла, Кельвина и др.).

Особенностью строительных дисперсных материалов является коагуляционный тип их структуры, когда мелкие частицы разделены пленками вязкоупругой жидкости (битум, полимер, вода и др.), что обуславливает зависимость их прочности, модуля упругости и других характеристик от скорости деформирования. Основой такой зависимости является релаксация напряжений в жидкоподобной пленке, точнее, соотношение между временем релаксации в системе и временем воздействия на нее напряжения.

*Релаксация напряжения* с реологической точки зрения – это процесс снижения напряжения в системе при постоянной величине деформации.

Реологические процессы деформирования упруговязкопластичных систем неразрывно связаны с их релаксационной природой, а сама релаксация напряжений в значительной мере зависит от температуры. Таким образом, температура – основной фактор движения микрочастиц: флуктуаций атомов в узлах кристаллической решетки твердых тел, перемещений молекул и мицелл относительно друг друга в жидкостях. Перемещение молекул, атомов и сегментов дисперсных частиц возможно только за счет энергии теплового движения, а всякие механические воздействия, которые влияют на систему, лишь облегчают этот процесс и придают ему заданное направление. Важно знать закономерности изменения под влиянием температуры двух основных реологических характеристик – прочности и вязкости (в случае жидкости – когезии и адгезии).

Для большинства строительных материалов вязкость является важной технологической характеристикой, знание значения которой позволяет определить оптимальный режим их приготовления. Для битумов это касается режимов их подготовки (нагрев, перекачка по трубопроводам на АБЗ и перемешивание), для пластмасс – перемешивание и формование, для красок – способность растекаться и закрепляться на твердой окрашиваемой поверхности, для цементобетонных смесей и растворов – способность равномерно распределяться в форме (опалубке) и склонность к тиксотропии при применении вибрационных уплотняющих механизмов. Важно также знать закономерности изменения вязкости для термопластичных материалов (например, асфальтобетонов), т.е. материалов, которые способны при изменении температуры неоднократно переходить из твердого состояния в вязкопластичное (жидкое), и наоборот.

### **3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БЕТОНОВЕДЕНИЯ**

#### **3.1. Основы структурообразования.**

В теории бетона в настоящее время выделяют два направления:

- структурообразование цементобетона и стабильность структурных связей в материале при эксплуатационных воздействиях на инженерные сооружения;

- технологическая надежность приготовления смесей (включая расчет состава), их уплотнения (формования), что обеспечивает заданные технические требования.

Оба направления тесно связаны друг с другом и не имеют четкой границы между собой. Тем не менее, физико-химическая теория структурообразования бетона является доминирующей и предшествует разработке его технологии.

Практическое значение теории бетона заключается в научном обосновании технологии получения этого материала и его надежной работы в инженерной конструкции. Большой вклад в развитие фундаментальных общетеоретических основ технологии бетона в разное время внесли В.В.Михайлов, Б.Г.Скрамтаев, П.А.Ребиндер, А.Е.Десов, Ю.М.Баженов, Н.А.Моцанский, И.Н.Ахвердов, С.В.Шестоперов, С.М.Ицкович, А.Е.Шейкин, К.М.Грушко, Л.А.Феднер, В.Б.Ратинов и др.

При создании композиционного монолита необходим энергетический процесс для объединения этих компонентов в единое целое, т.е. процесс образования прочных структурных связей между ними. Изменяя структуру бетонов, можно изменить характеристики материала. Под понятием структуры понимают совокупность данных о строении материала, взаимное расположение структурных элементов, их количественное соотношение и взаимосвязь. Иначе под структурой понимают расположение в пространстве отдельных элементов и характеристику сил, соединяющие эти элементы.

По масштабному уровню и методам изучения различают: макроструктуру – строение, видимое невооруженным глазом, т.е. визуально; микроструктуру – строение, видимое в оптический микроскоп, и ультрамикроструктуру – внутреннее строение вещества, изучаемого методами электронной микроскопии. В зависимости от содержания зерен заполнителя различают базальную, поровую и контактную структуры.

Исследования микроструктуры веществ показали, что энергия связи (кристаллической решетки), теоретическая прочность связаны с поверхностной энергией и поверхностным натяжением. Рассматривая взаимодействие структурных единиц (ионов, атомов, молекул), расположенных внутри тела и на его поверхности, можно отметить, что в поверхностном слое эти частицы (структурные единицы) будут иметь избыток свободной поверхностной энергии, аналогично, как и в растворе. Рассматривая микроскопию как уровень изучения композитных материалов, необходимо отметить классификацию структур на этом уровне по Ребиндеру. Он разделил все микроструктуры на коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные.

Коагуляционная - это такая структура, в которой связь между частицами осуществляется через прослойки жидкой фазы за счет относительно слабых молекулярных сил (Ван-дер-Ваальсовы силы). Материалы с такой связью обладают подвижностью, пластичностью, тиксотропностью, но невысокой прочностью. Конденсационная - структура, в которой контакт между частицами осуществляется за счет химических, валентных ионных связей. Это материалы, обладающие высокой прочностью, хрупкостью, необратимостью при механических и термических разрушениях. Кристаллизационная – структура, в которой контакт между частицами образуется путем срастания их с образованием пространственной сетки или каркаса с более или менее правильным строением. Все эти три типа микроструктур сочетаются в природе в реальных телах.



Для ультрамикроскопического уровня структуры вещества характерно определенное взаимное расположение атомов, а также прочность и направленность связей между ними. В зависимости от размеров атомов, природы связей между ними образуются структуры различной плотности.

Основными структурообразующими компонентами бетона являются цемент и вода, а также мелкий и крупный заполнители из природных и искусственных материалов.

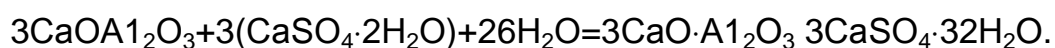
Цемент состоит из минералов клинкера:  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (алит),  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (белит),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (трехкальциевый алюминат),  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (четырекальциевый алюмоферрит); оксидов  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , и других веществ в незначительном количестве. Особенности микроструктуры основных компонентов цемента заключаются в следующем. Во всех перечисленных соединениях присутствует  $\text{CaO}$ . Атом кальция легко теряет два электрона своей внешней оболочки и превращается в  $\text{Ca}^{2+}$ -ион. В таком виде он вступает в химические реакции с другими веществами, образуя новые соединения.

В химических соединениях цемента присутствует также диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . При контакте кремния и кислорода к двум атомам кислорода переходят все четыре электрона атома кремния. В результате образуются прочные ионные связи  $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ . Для инициирования связи атома кремния с атомом кислорода необходимо, чтобы их электроны пришли в энергетически возбужденное состояние, что достигается при высоких температурах.  $\text{SiO}_2$  входит во все сложные химические соединения в виде комплексного аниона в форме цепочек и пространственной сетки.

Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относится к типу кристалла гексагональной системы, кристаллическая решетка которой обладает отрицательным зарядом, что позволяет ей участвовать в более сложных соединениях в качестве аниона. Из атомов алюминия может создаваться кристаллическая решетка в особых случаях, когда образуются устойчивые молекулы  $\text{Al}_2$ , имеющие некоторую аналогию с молекулой  $\text{H}_2$ . Для соединения с кислородом молекула  $\text{Al}_2$  должна быть предварительно разрушена и переведена в ионную валентную форму. При этом атомы алюминия возбуждаются и в таком состоянии могут присоединиться к трем атомам кислорода ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Высокая температура является эффективным средством возбуждения, при котором молекула  $\text{Al}_2$  переходит в валентное состояние. Этот процесс осуществляется при получении цементного клинкера во время обжига исходной смеси.

Соединение, входящее в один из клинкерных минералов цемента –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , представляет собой кристалл гексагональной системы – гематит; это соединение обладает свободной валентностью.

Все образующиеся в цементном клинкере химические соединения обладают ионной кристаллической структурой, легко гидратируются и образуют раствор. При размалывании клинкера к нему для регулирования начала схватывания цементного геля добавляют 1...4 % гипса. При взаимодействии воды с портландцементом в присутствии гипса из перенасыщенной жидкой фазы интенсивно кристаллизуется труднорастворимый гидросульфалюминат кальция (эттрингит):



Эттрингит кристаллизуется на поверхности цементных зерен и формирует на ней полупроницаемую гелевую оболочку, обладающую большой экранирующей

способностью. Вследствие этого в начальный момент взаимодействия цемента с водой скорость гидратации цемента значительно снижается.

Непосредственный контакт поверхности гелевой оболочки с еще не гидратированной поверхностью зерна цемента отсутствует, т.е. в процессе формирования экранирующих оболочек образуется зона перехода. Размеры этой зоны определяются радиусом действия ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия на ее границе. Благодаря им возникающие новообразования коллоидных размеров удерживаются вблизи поверхности цементных зерен.

Таким образом, цемент – это сложное химическое вещество, состоящее из различных соединений и способное совместно с водой давать новообразования, скрепляющие минеральные заполнители в единый прочный монолит.

Вода – активный химический компонент, участвующий в процессах структурообразования цементного геля. Несмотря на сравнительно простую формулу ( $H_2O$ ), структура воды изучена пока недостаточно, а свойства ее (в частности pH) сильно изменяются при воздействии различных электромагнитных полей. Вода – неоднородная жидкость. Ее молекулы могут существовать в трех формах: одиночные молекулы (гидроль) –  $H_2O$ , двойные молекулы (дигидроль) –  $(H_2O)_2$ , тройные молекулы (тригидроль) –  $(H_2O)_3$ . В жидком состоянии вода представляет собой смесь всех трех форм молекул, соотношение между которыми зависит от температуры и других факторов. Молекулы воды характеризуются большой устойчивостью. Однако сама молекула воды во многом подобна ионам: ее можно рассматривать как ион кислорода  $O^{2-}$  с присоединенными к нему двумя ионами водорода  $H^+$ . Такое соединение ионов придает молекуле воды свойство ориентирования в электрическом поле: своим положительно заряженным концом молекула направлена к отрицательному полюсу, а отрицательно заряженным – к положительному. Такое строение и ориентировка молекул определяет большой дипольный момент воды, что, в свою очередь, придает молекуле воды способность к поляризации, характеризующейся диэлектрической проницаемостью. Этим в некоторой мере объясняется аномальная способность воды растворять различные вещества, молекулы которых соединены главным образом ионной связью.

Молекулы воды связаны между собой водородной связью, что обуславливает огромную силу их сцепления, проявляющуюся в поверхностном натяжении воды и ее значительной адгезионной способности по отношению к другим веществам. Такие особенности воды инициируют размягчение материалов, контактирующих с ней.

При взаимодействии с твердым телом структура и свойства воды претерпевают качественные изменения; они тем значительнее, чем тоньше пленки воды на поверхности или между поверхностями твердых тел и интенсивнее силы поляризации. У сплошных массивных тел, линейные размеры которых составляют десятки и сотни сантиметров, поверхность единицы объема невелика и явления, происходящие на поверхности раздела фаз, не имеют существенного значения. Напротив, в дисперсных и особенно в коллоидных системах удельная поверхность очень велика и с уменьшением крупности частиц быстро возрастает. При взаимодействии молекул с твердым телом, обладающим гидрофильными свойствами, его поверхность покрывается тонким слоем воды, которая удерживается адсорбционными силами. Источником этих сил является нескомпенсированность ионных или молекулярных сил

на поверхности раздела двух фаз или в межфазном поверхностном слое (например, в капиллярах).

Основой адсорбционных процессов является господствующий во всех явлениях природы всеобщий закон, выражающийся в тенденции систем самопроизвольно уменьшать запас свободной энергии. Стремясь снизить свою поверхностную энергию и нейтрализовать электрический заряд, дисперсная частица притягивает к себе молекулы воды, имеющие дипольную структуру.

На поверхности частиц твердой фазы адсорбируются не только молекулы воды. Большинство частиц, состоящих из ионных кристаллов, имеют отрицательный заряд, и поэтому около их поверхности скапливаются катионы, находящиеся в воде. Эти катионы образуют вокруг частиц два слоя: адсорбционный и диффузный. Адсорбционный слой располагается около поверхности частиц, а за ним следует диффузный слой ионов. Явление связывания воды рассматривают как разновидность феномена гидратации частиц, протекающей в две стадии. Вначале под влиянием поверхностных сил разрываются первичные водородные связи между молекулами воды, а затем они вступают в водородную связь с кислородными и гидроксильными группами на поверхности частиц. Гидратация, создаваемая ионизированными группами (ионная гидратация), протекает полнее, и молекулы воды тем прочнее удерживаются на поверхности минеральных частиц, чем больше соответствие кислородных и гидроксильных групп упорядоченной структуре молекул воды, ориентированных в их электрическом поле. О механизме связывания воды имеются различные точки зрения, однако все они сходятся на том, что основную роль играет силовое поле притяжения вблизи поверхности минеральных частиц. Об этом свидетельствуют исследования, выполненные с помощью ядерного магнитного резонанса и радиочастотной спектроскопии. Показано, что молекулы воды у поверхности частиц, взаимодействуя с ионами кристаллической решетки, притягиваются к ней, уменьшается амплитуда колебаний молекул воды, увеличиваются ее плотность, вязкость и сопротивление деформациям.

Молекулы воды образуют не только пленки вокруг частиц, но и проникают внутрь их кристаллических решеток, если они относятся к раздвижному типу. В этом случае связанная вода будет образовываться также внутри самих кристаллических решеток в межпакетном пространстве. Адсорбционный слой воды может быть как мономолекулярным, так и полимолекулярным. Толщина пленки воды, состоящей из адсорбционного и диффузного слоев (сольватная оболочка), зависит от минералогического состава (химического потенциала), размера и формы частиц, химического состава адсорбированных ионов и от внешних условий (атмосферного давления и температуры).

Частицы твердой фазы, имеющие различный минералогический состав, обладают различной степенью гидрофильности, т.е. активностью по отношению к воде, а поэтому они с неодинаковой силой взаимодействуют с диполями воды. При одинаковом минералогическом составе на частицах большего размера образуются более толстые пленки воды, чем на частицах меньшего размера. Это явление объясняется тем, что в непосредственной близости от поверхности частиц твердой фазы силовое поле мало зависит от их размера, и поэтому степень притяжения первого адсорбционного слоя воды примерно одинакова у частиц различной крупности. По мере же удаления от поверхности напряжение силового поля изменяется неодинаково – на одном и том же расстоянии от поверхности напряжение будет меньшим у мелких частиц

с большей кривизной поверхности, чем у более крупных. Специфические свойства адсорбированной воды с различной молекулярной структурой существенно влияют на процессы формирования физико-механических свойств цементного геля и его превращение в твердое тело. Образование аномальных граничных слоев воды в зависимости от структуры поверхности минеральной частицы, на которой происходит ее зарождение, обуславливается также наличием на границе раздела твердой и жидкой фаз двойного электрического слоя (ДЭС). Формирование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности соприкасающихся фаз, как и адсорбция, обуславливается стремлением гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии. Последнее вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов или электронов в поверхностном слое. Вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Образование ДЭС возможно по механизмам:

1. В процессе диссоциации твердого вещества с поверхности.

2. В результате преимущественной избирательной адсорбции на поверхности раздела фаз ионов электролитов, не входящих в состав веществ, которые образуют дисперсную фазу. Это могут быть электролиты-примеси или, как например, при получении коллоидного раствора методом конденсации, избыток одного из электролитов.

### **3.2. Основные положения теории двойного электрического слоя.**

Современная теория строения ДЭС мицелл основана на представлениях Штерна. Согласно этой теории ДЭС состоит из двух слоев: внутреннего (адсорбционный) и внешнего (диффузный). Толщина первого не более двух диаметров ионов, а второго – во много раз больше, так как он имеет размытое строение из-за теплового движения ионов.

Адсорбционный слой располагается на твердой поверхности и состоит из двух рядов ионов противоположных знаков. Непосредственно на поверхности твердой фазы сорбируются потенциалопределяющие ионы на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии, и поверхность приобретает электрический заряд. В результате электростатического притяжения из раствора поступает часть противоионов, которые образуют второй слой ионов, противоположного знака. Но эта часть противоионов располагается в жидкой фазе и двигается вместе с твердой частицей. Остальная часть противоионов располагается также в жидкой фазе, но представляет собой размытую (диффузную) ионную оболочку. Причем, концентрация противоионов, наибольшая около заряженной поверхности твердой фазы, убывает по мере увеличения расстояния от границы раздела. При движении частицы в электрическом поле противоионы диффузного слоя не перемещаются вместе с ней. Разность потенциалов в адсорбционном слое между потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами называется электротермодинамическим потенциалом. Его величина зависит только от количества адсорбированных потенциалопределяющих ионов. Это число может изменяться в зависимости от условий проведения опыта и методов очистки полученного золя. Неподвижный адсорбционный слой содержит только часть противоионов. Они понижают заряд твердой поверхности, обусловленный потенциалопределяющими ионами. Этот, частично нейтрализованный заряд, и противоионы диффузного слоя создают разность потенциалов между неподвижной и подвижной

частями двойного электрического слоя, т.е. между гранулой и диффузным слоем. Эта разность потенциалов называется электрокинетическим потенциалом. Ее обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и потому часто называют  $\zeta$ -потенциал. Под действием электрического поля мицелла как бы разрывается на границе между адсорбционным и диффузным слоями (эта граница называется поверхностью скольжения), и частица (гранула) получает заряд, соответствующий  $\zeta$ -потенциалу. Поверхность скольжения может находиться на разном расстоянии от поверхности фазы, и соответственно будет разной величина  $\zeta$ -потенциала. Его значение в первую очередь зависит от толщины диффузного слоя. Установлено, что с увеличением толщины диффузного слоя возрастает заряд гранулы и, следовательно, увеличивается  $\zeta$ -потенциал.

По мере увеличения объема воды затворения сверх того количества, при котором образуются сольватные оболочки, часть ее располагается между сольватированными частицами и механически удерживается в «порах» цементного геля. По своим свойствам эта вода, как и поверхностные слои диффузной воды, может быть отнесена к рыхлосвязанной (диффузной). Содержание поровой жидкости в цементном геле может изменяться в зависимости от внешнего давления, приложенного при его уплотнении (обработке). При механических воздействиях, например при центрифугировании, вакуумировании и др., происходит отслоение (отжатие) поровой жидкости из цементного геля и тем значительнее, чем больше величина внешнего давления. Формирование коагуляционной структуры цементного геля сопровождается сжатием (контракцией) его объема. Механизм контракции цементного геля обусловлен следующими физико-химическими процессами:

1) достижением полного смачивания частиц и вытеснением с их поверхности адсорбированного воздуха;

2) сорбцией воды поверхностью и наружными порами смачиваемых частиц, сопровождающейся более плотной упаковкой ориентированных молекул пленочной воды;

3) образованием ионной среды вокруг частиц цемента (в результате поверхностного растворения составляющих минералов), ведущим к увеличению количества связанной воды;

4) изменением плотности частиц цемента и «воды» при образовании кристаллогидратов.

Бетон — типичный пример композиционного материала, отличающийся сложностью структуры, количеством и характером компонентов, особенностями межфазовой поверхности, имеющей большое значение при воздействии внешней среды. При рассмотрении бетона как полиструктурного материала в зависимости от характера и механизма процессов структурообразования выделяют:

- микроструктуру – структуру цементного камня;
- мезоструктуру – структуру раствора в бетоне, рассматриваемого как двухкомпонентную систему «мелкий заполнитель — цементный камень»;
- макроструктуру – структуру двухкомпонентной системы «крупный заполнитель – раствор».

Микроструктура цементного камня в первом приближении характеризуется такими составляющими, как кристаллический сросток, тоберморитовый гель, не до конца гидратированные зерна цемента и поровое пространство. Наиболее важные технологические факторы, влияющие на формирование микроструктуры цементного камня, – химико-минералогический состав цемента,

тонкость его помола, водоцементное отношение и условия твердения. Мезоструктура цементно-песчаного раствора рассматривается как конгломератная структура, с матрицей в виде цементного камня, а макроструктура – как структура, в которой матрицей служит цементно-песчаный раствор. Крупный заполнитель обуславливает макроструктуру бетона, причем особое значение имеет прочность и характер поверхности его зерен, их крупность, форма и гранулометрический состав. В известной степени свойства крупного заполнителя оказывают влияние на формирование мезо- и микроструктуры бетона, что связано с влиянием щебня на водопотребность бетонной смеси. В свою очередь, мелкий заполнитель, определяя мезоструктуру бетона, влияет на формирование микроструктуры бетона, вследствие того что песок, взаимодействуя с цементным тестом, в значительной мере обуславливает значение В/Ц бетонной смеси. Кроме того, он способствует формированию макроструктуры цементного камня, так как оптимальная толщина растворной пленки на поверхности зерен щебня определяется средней крупностью песка.

Микроструктура цементного камня значительно больше влияет на свойства бетона, чем мезо- или макроструктура. Приведенное деление структуры бетонов оправдывается тем, что механизм формирования и свойства макро-, мезо- и микроструктур принципиально отличны друг от друга.

Для описания микроструктуры цементного камня и взаимодействия с водой разработан целый ряд моделей, отличающиеся друг от друга разными взглядами на физическое состояние межслоевой воды, в соответствии с которыми первоначальные промежутки между частицами цемента заполняются цементным гелем, представленным преимущественно слабо закристаллизованными гидросиликатами кальция. Поровая структура цементного камня определяется исходным физическим состоянием свежеприготовленной смеси, а также составом продуктов гидратации, их размерами и морфологией. Из известных технологических факторов наибольшее влияние на поровую структуру оказывает водоцементное отношение. Количество воды затворения зависит от свойств цемента, тонкости помола и определяется необходимыми реологическими свойствами, обуславливающими различную водопотребность при достижении нормальной густоты цементного теста.

Между прочностью и характером структуры существует тесная связь (особенно проявляющаяся при использовании различных технологий получения строительных материалов), но оба эти свойства определяются как типом, так и объемом продуктов гидратации вяжущего, причем различные гидратные фазы обладают различной вяжущей способностью. Помимо степени закристаллизованности гидратных новообразований важную роль в создании структуры камня играет форма частиц новообразований.

Таким образом, строение и взаимосвязь элементов микроструктуры цементного камня, размеры и характер пор, соотношение между фазовыми составляющими зависят от состава продуктов гидратации, предопределяемого химико-минералогическими особенностями исходных вяжущих веществ и количеством воды затворения (при условии соблюдения оптимальной технологии приготовления и укладки бетонной смеси, времени и режима твердения). Формируемая структура бетона в значительной степени обуславливается микроструктурой цементного камня, поэтому, изменяя ее характер и учитывая особенности, можно управлять свойствами бетона в достаточно широких пределах.

Наличие заполнителя существенным образом влияет и на условия твердения цементного камня. В бетоне взаимодействия цемента с водой и его твердение происходят в тонких прослойках между зернами заполнителя при постоянном взаимодействии с ним. Заполнитель повышает водоудерживающую способность цементного теста, ограничивает усадочные деформации, способствует образованию кристаллического каркаса цементного камня, влияет на изменение температуры и влажности в твердеющем цементном камне. Т.о. заполнитель оказывает существенное влияние на формирование структуры цементного камня и бетона.

Структура бетонной смеси сохраняется и при затвердевании, поэтому структуру бетона следует классифицировать по содержанию цементного камня и его размещению в бетоне (плотная, ячеистая, зернистая). Наибольшей прочностью обладают материалы с плотной структурой, а наименьшей – с зернистой.

### **3.3. Коррозия бетона.**

При эксплуатации зданий и сооружений важно оценить характер и опасность повреждений. Причины, вызывающие повреждения, а затем и разрушения зданий: воздействия внешних природных и искусственных факторов; воздействия внутренних факторов, обусловленных технологическим процессом; проявление дефектов, допущенных при изысканиях, проектировании, возведении здания; недостатки и нарушения правил эксплуатации зданий, сооружений и оборудования. Чаще всего здания и конструктивные элементы преждевременно выходят из строя от суммарного воздействия вышеперечисленных факторов. Разрушение железобетонных конструкций может быть результатом коррозии как бетона, так и арматуры. В первом случае окружающая среда агрессивна по отношению к бетону, а потому он разрушается; при этом обнажается и разрушается арматура. Если же окружающая среда неагрессивна по отношению к бетону, но агрессивна к арматуре, то она вызывает ее коррозию. Коррозия металлической арматуры может быть химической, электрохимической или может вызываться блуждающими токами.

Первичная защита бетона от коррозии предусматривает при его изготовлении и формировании введение в состав специальных добавок (пластифицирующих, модифицирующих, активных минеральных и др.). Кроме того, ориентируясь на условия эксплуатации цементного камня, при его формировании подбирают оптимальный для данных условий минералогический состав либо используют специальные виды цемента, повышают плотность за счет снижения водоцементного отношения, строго соблюдают технологию (уплотнение, уход за бетоном).

Агрессивное действие среды может быть уменьшено путем понижения уровня грунтовых вод или отвода их от сооружений, устройством вентиляции. Повышение коррозионной стойкости поверхностного слоя конструкций достигается обработкой их поверхности торкретированием, гидрофобизацией, силикатизацией, флюатированием, карбонизацией, лакокрасочными материалами и мастиками; введением инъекций растворов в толщу конструкции с целью повышения их плотности и прочности (цементация, смолизация). Образовавшаяся защитная пленка эффективно защищает поверхность бетона не только от воздуха и влаги, но и от воздействия различных микроорганизмов. Защиту бетона от коррозии уплотняющими пропитками используют почти во всех средах (жидкой, газообразной), особенно при повышенной влажности,

кроме того, применяют перед нанесением ЛКМ. Биоцидные материалы применяются для защиты бетона от воздействия различных видов грибков, плесени, бактерий, микроорганизмов. Защита бетона от коррозии оклеечными покрытиями применяется при эксплуатации бетонного камня в жидких средах, грунтах с высокой влажностью и местах частого смачивания электролитом.

Наиболее эффективна комплексная защита бетона от коррозии, т.е. как первичная, так и вторичная.

#### **4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ БИТУМОВ И БИТУМОМИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Выбор материалов для асфальтобетона и технические требования к ним обусловлены их ролью в асфальтобетоне и его назначением в дорожной одежде.

*Битумы* – основное вяжущее вещество, используемое в дорожном строительстве. Марку битума выбирают в зависимости от вида асфальтобетона, климатических условий района строительства и категории дороги.

*Минеральный порошок* в асфальтобетоне структурирует битум и образует с ним асфальтовяжущее вещество, которое во многом определяет прочность асфальтобетона, его плотность и теплоустойчивость.

*Щебень* в асфальтобетоне является активной структурообразующей составляющей, создает каркас, воспринимающий основные нагрузки в покрытии.

*Песок* повышает удобоукладываемость смеси, более плотно заполняет пространство между зернами крупного заполнителя (щебня, гравия): повышает плотность и прочность материала. В песчаных асфальтобетонах является активной структурообразующей составляющей.

*ПАВ*. Такие добавки модифицируют вяжущее, улучшают адгезию битума к поверхности минеральных заполнителей, повышают процесс смачивания битумом частиц заполнителей, в результате чего улучшается удобоукладываемость асфальтобетонных смесей, ускоряются процессы формирования структуры в асфальтобетоне.

##### **4.1. Взаимодействие минеральных наполнителей с органическим битумным связующим.**

Физическое взаимодействие битума с минеральными материалами обусловлено способностью вяжущего адсорбироваться на поверхности минеральных зерен. Образование пленки начинается с объединения битума с частицами минерального материала и заканчивается при укладке, уплотнении и остывании асфальтобетона. На прочность и долговечность асфальтобетона оказывает влияние степень обволакивания минеральных зерен битумной пленкой. При недостатке битума вследствие проникновения воды битумная пленка отслаивается и асфальтобетон разрушается. Формирование пленки битума обуславливается, прежде всего, хорошим смачиванием минерального компонента смеси битумом. Это достигается снижением вязкости битума и нагревом минеральных материалов до рабочей температуры.

Первой стадией физического и химического взаимодействия битума с поверхностью минеральных частиц является смачивание частиц битумом. Именно смачивание обеспечивает полное обволакивание частиц битумом, в результате чего формируется ориентированный слой битума и происходит



физико-химическое взаимодействие его с минеральным материалом. В результате взаимодействия на поверхности минеральных частиц образуются адсорбционно-сольватные слои связанного битума. Известняковые порошки образуют более развитые слои, кварцевые – менее развитые. На поверхности зерен битумная пленка перенасыщена высокомолекулярной частью, причем асфальтенов и смол в граничных слоях больше на известняковом, а не на кварцевом материале.

Как на тонкопористых зернах кварца, так и на зернах известняка наблюдается диффузия жидких углеводородов. Наряду с адсорбционным взаимодействием, схватывающим граничный слой битума, изменяется структура битума вследствие поверхностных сил минерального наполнителя, влияние которых распространяется перпендикулярно поверхности минеральных частиц. Битум попадает в зону их действия и претерпевает структурные изменения. Высокомолекулярные соединения битума образуют цепочки, перпендикулярные к поверхности минеральных зерен. Прочность связи звеньев цепочки по мере удаления от зерна падает и на расстоянии нескольких микрометров ( $10^{-6}$  м) практически равна нулю и битум приобретает объемные свойства. В ориентированном слое битума можно выделить три зоны с характерными структурой и физико-механическими свойствами: твердообразная, структурированная и диффузная.

Твердообразная зона граничит непосредственно с поверхностью частиц минерального наполнителя и представлена в основном адсорбционным слоем. Частицы наполнителя, покрытые твердообразной пленкой, между собой не слипаются, так как пленка клеящей способностью не обладает. Толщина твердообразной зоны на минеральных частицах не превышает долей микрометра. Структурированная зона состоит из упорядоченно расположенных высокомолекулярных компонентов битума, ориентированных в направлении минеральной подложки. За структурированной зоной расположена переходная – диффузная – зона между ориентированным слоем и объемным битумом, в котором он имеет частично упорядоченное строение. Толщина зоны зависит от температуры. При повышении температуры толщина зоны уменьшается до своего минимального значения, а при понижении увеличивается. Между ориентированным слоем и объемным битумом резкого перехода не наблюдается, точно так же и внутри слоя между зонами. В зависимости от размеров и природы зерен минерального наполнителя, а также содержания в битуме асфальтенов и ПАВ, величина ориентированного слоя меняется от долей микрометра до нескольких микрометров.

При наличии химического или адсорбционного взаимодействия минеральных зерен с органическим вяжущим эффективный объем наполнителя увеличивается. Толщина адсорбционного слоя на частицах размером от 3 до 10 мкм изменяется в пределах 1,2-17,0 мкм.

Толщина ориентированного слоя возрастает с увеличением молекулярной массы и асимметрии молекул битума. Вязкость граничного слоя меняется по мере удаления от твердой поверхности не постепенно, а скачками. Изменение вязкости граничных пленок по сравнению с вязкостью жидкости в объеме связано с ориентированным расположением молекул в граничных пленках.

На свойства битума в тонких слоях большое влияние оказывает характер поверхности, на которой адсорбирован битум. На активной поверхности с уменьшением толщины битумных слоев (меньше 10 мкм) резко увеличивается когезия вследствие ориентации структурных элементов битума. В более

толстых слоях битума ориентационный эффект выражен слабее. Толщина ориентированного слоя битума на минеральных зернах наполнителя зависит от температуры: при повышении температуры – уменьшается; при понижении – увеличивается, что объясняется увеличением ассоциации молекул, эквивалентной увеличению молекулярной массы.

#### **4.2. Структурные особенности и свойства асфальтобетона.**

Структура асфальтобетона определяется качеством и количеством составляющих. Она сложная, так как компоненты полидисперсны, т.е. полидисперсность предопределяет полиструктуру.

*Макроструктура*, состоящая из битума и наполнителя (минеральный порошок), играет роль связующего и соединяет в монолит мелкий и крупный наполнитель.

*Мезоструктура* асфальтобетона состоит из песка и связующего, заполняет пустоты в щебне и обеспечивает требуемую плотность материала.

*Микроструктура* - объединяет мелкий и крупный заполнитель и обеспечивает прочность материала и предопределяет структуру и текстуру асфальтобетонов.

Структурообразующая роль щебня так же, как и песка, значительно отличается от роли минерального порошка. Его основное назначение заключается в формировании пространственного каркаса, обеспечивающего прочность асфальтобетона. При незначительном содержании щебня свойства асфальтобетона определяются свойствами асфальтового раствора. Зерна щебня в этом случае разделены толстыми прослойками раствора и являются в этом случае инертным заполнителем; размер, свойства поверхности, форма зерен щебня не оказывают при этом существенного влияния на свойства асфальтобетона. Иногда введение 10-20 % щебня может даже привести к снижению прочности асфальтобетона за счет снижения однородности системы. Дальнейший рост содержания щебня приводит к возникновению контактов между зернами через тонкие пленки ориентированного битума. Прочность битумных слоев настолько велика, что битум под нагрузкой практически не вытесняется. При увеличении нагрузки (уплотнения) возможно разрушение зерен в зонах контакта от сосредоточенных напряжений. При этом разрушается и битумная пленка, возникают прямые контакты по минеральным зернам, что приводит к образованию конденсационных связей. Порог формирования конденсационных связей в асфальтобетоне наступает при содержании щебня более 45 %. При увеличении количества щебня до 60-65% в асфальтобетоне формируется пространственный каркас. Крупные минеральные зерна контактируют друг с другом непосредственно или через настолько тонкие прослойки битум, что вяжущее в них приобретает свойства твердого тела. Межзерновые пустоты минерального каркаса заполнены асфальтовым раствором. Это поровая структура асфальтобетона. Дальнейшее увеличение количества щебня приводит к формированию контактной структуры, в которой объем пустот в щебеночном каркасе значительно превышает объем асфальтового раствора, создает материал с большой пористостью и пониженной прочностью и плотностью.

Получение асфальтобетона с заданной структурой и свойствами достигается путем установления массовых соотношений между микро-, мезо- и макроструктурой и выдерживания этих соотношений при производстве смесей. Необходимо помнить, что данной макроструктуре соответствуют только определенные мезо- и микроструктуры.

Таблица 3 – Виды структур асфальтобетона

Макро-	Мезо-	Микро-
Базальная, щебня меньше 35%	Контактно-поровая, песка больше 40%	Поровая, минерального порошка больше 15%
Базально-поровая, щебня 35-50%	Поровая и базально-поровая, песка 30-40%	Поровая базальная минерального порошка 10-15%
Поровая, щебня 50-65%	Базальная, песка меньше 30%	Базальная, минерального порошка меньше 10%
Контактная, щебня больше 65%	Базальная, песка -0	Базальная, минерального порошка -0

Наиболее высокие показатели прочности у асфальтобетона с базальной макроструктурой (щебня меньше 35%) достигаются при контактно-поровой мезоструктуре (песка больше 40%) и поровой микроструктуре (минерального порошка больше 15%). Наилучшие показатели асфальтобетона с поровой макроструктурой (щебня 50-60%) достигаются при порово-базальной мезоструктуре (песка 30-40%) и базальной микроструктуре (минерального порошка около 10%), а с контактной макроструктурой (щебня 65%) – при базальной мезоструктуре (песка 30%) и базальной микроструктуре (минерального порошка 5%). Отношение битума к минеральному порошку в асфальтобетоне с базальной макроструктурой должно быть в пределах 0,5-0,6, с базально-поровой 0,6-0,9, с поровой и порово-контактной 0,9-1,1.

Технология асфальтобетона – совокупность методов подготовки щебня, песка, минерального порошка и битума, их смешения, укладки и уплотнения до заданной плотности. Цель технологии асфальтобетона – получение материала с заданными свойствами. Поставленная цель может быть достигнута при целенаправленном структурообразовании асфальтобетона, определяемом следующими технологическими периодами:

- подготовительный – выбор и подготовка компонентов, определение их соотношения в составе смеси;
- первый – активное структурообразование, которое протекает в момент объединения битума с минеральным материалом. В асфальтобетонной смеси формируются микроструктурные связи;
- второй – сближение структурных компонентов асфальтобетонной смеси при ее укладке и уплотнении. В асфальтобетоне формируется макроструктура;
- третий – стабилизация структуры и свойств асфальтобетона в покрытии под движением транспортных средств. Этот период продолжает технологический процесс и в значительной степени определяет надежность асфальтобетонного покрытия.

Каждый период структурообразования влияет на свойства системы. Чтобы получить материал с заданными свойствами, необходимо прогнозировать поведение всей системы, управлять технологией.

Первый период технологического процесса включает подогрев материалов до заданной температуры, дозирование, смешение исходных компонентов и транспортирование смеси к месту укладки. В этот период основная задача технологии заключается в разрушении первичных конденсационных контактов между частицами, равномерном распределении всех компонентов в смеси и обволакивании минеральных зерен битумом. Нормальное протекание процесса структурообразования обуславливается, прежде всего, хорошим смачиванием битумом минерального материала. Ухудшает смачивание наличие

на поверхности минерального материала воды, адсорбируемой из воздуха, водной пленки вследствие плохого просушивания минерального материала, загрязнения пылью зерен щебня. Улучшение смачивания битумом минерального материала достигается предварительной обработкой его жидкими нефтепродуктами или активацией. При транспортировании смеси происходит дальнейшее распределение битума в асфальтобетонной смеси, а при длительной перевозке возможно расслоение смеси.

Второй период охватывает укладку и уплотнение асфальтобетонной смеси; происходит дальнейшее формирование микроструктурных связей и вследствие приложения нагрузки – сближение зерен до максимальной плотности. Начинают происходить структурные деформации, заключающиеся во взаимном перемещении зерен. Макрочастицы асфальтобетонной смеси переходят в более устойчивое положение равновесия с более прочной связью между ними. При сближении частиц происходят физические процессы в пленке битума, приводящие к выжиманию ее из зон повышенного напряжения. Свободный битум заполняет межзерновое пространство, на частицах остается пленка ориентированного битума, при этом коагуляционные связи в асфальтобетоне упрочняются, прочность всей системы возрастает. В асфальтобетоне с содержанием щебня более 50 % при уплотнении тяжелыми катками происходит вырождение коагуляционных контактов в конденсационные. Ориентированный слой битума не выдавливается, а продавливается с разрушением контактной зоны зерен щебня. Во избежание этого необходимо уплотнять асфальтобетонные смеси катками на пневматических шинах или вибрационными. Прочность и долговечность асфальтобетона, уплотненного до проектной плотности при сравнительно невысоких температурах, как правило, выше, чем асфальтобетона с той же плотностью, но уплотненного при высокой температуре. Это объясняется тем, что с понижением температуры увеличивается величина ориентированного слоя битума за счет уменьшения объемного битума на минеральных частицах.

Уплотняемость связана с природой минерального материала и битума. Так, уплотняемость на известняковом материале лучше, чем на материалах из песчаника. На зернах известняка пленка битума имеет более выраженное адсорбционно-диффузное строение. У поверхности минеральной частицы больше асфальтенов, на периферии больше масел, которые способствуют уплотняемости смеси. Уплотняемость асфальтобетонных смесей связана с формой зерен. Природный окатанный песок улучшает уплотняемость смеси. Регулировать процессы уплотнения можно за счет изменения температуры асфальтобетонной смеси. С повышением температуры смеси снижается энергоемкость уплотнения. Однако если когезия битума при высокой температуре снижается, то смесь уплотняется плохо. На практике это приводит к образованию волосных трещин после прохода катка.

Третий период характеризуется дальнейшим формированием структуры асфальтобетона под движением транспортных средств. При этом происходит доуплотнение покрытия в результате увеличения вязкости битума за счет внутренних процессов и упрочнения связей на границе раздела минеральный материал – вяжущее; происходит дальнейшая стабилизация ориентированного слоя битума, а также появления новообразования в зоне контакта.

Если правильно выбраны составы смесей, выдержаны все технологические процессы, то асфальтобетон в покрытии под воздействием автомобилей упрочняется. Если же допущены отклонения от заданного режима, то в заключительный период происходит разупрочнение структуры асфальтобетона.

Наиболее распространенным нарушением является недоуплотнение. Массовые разрушения асфальтобетона в начале эксплуатации связаны с малой водо- и морозостойкостью пористого (недоуплотненного) асфальтобетона.

Асфальтобетон – материал с так называемыми обратимыми структурными связями. Это означает, что при разной температуре и под действием разной нагрузки он будет проявлять разные качества.

Выделяют следующие периоды состояния асфальтобетона:

- упруго-хрупкий – минеральный остов фиксирован прослойками битума. В этом состоянии асфальтобетон наиболее близок к цементам;
- упруго-пластичный – минеральные зерна соединены прослойками битума, которые при воздействии нагрузки проявляют упругость и эластичность;
- вязко-пластичный – минеральный остов соединен полужидким битумом, который при нагрузке сразу же деформируется.

Значение имеет степень сохранения присущих асфальтобетону свойств во всех трех состояниях. Реологические процессы формирования упруго-вязко-пластичных систем неразрывно связаны с их релаксационной природой, а сама релаксация напряжений в значительной мере зависит от температуры. Особенностью работы асфальтобетона, по сравнению с цементным, является резко выраженная зависимость двух основных реологических характеристик – прочности и вязкости – от температуры.

### **4.3. Долговечность асфальтобетона и дорожных покрытий.**

Деструкция асфальтобетона связана, прежде всего, с изменением свойств битумного вяжущего во времени. Изменяется его групповой состав в сторону увеличения тяжелых фракций (асфальтенов и смол). Процессами, вызывающими необратимые изменения химического состава и свойств битумов в асфальтобетонах, являются:

- испарение летучих компонентов, происходящее в поверхностных слоях битума незначительной толщины и зависящее от содержания летучих компонентов, вязкости битума, температуры;
- оксиполимеризация углеводородов битума, происходящая на внешней поверхности вяжущего под действием света и ультрафиолетовых лучей;
- полиоксиконденсация, происходящая под действием кислорода.

Асфальтобетон чувствителен к изменению температуры воздуха. Это является источником постоянных структурных изменений. Битум представляет собой коллоидную структуру, в которой соотношение дисперсионной среды и дисперсной фазы зависит от температуры. При одновременном воздействии циклических механических нагрузок (воздействие колес автомобилей) изменение пластичности приводит к нарушению структуры, к потере деформационной устойчивости покрытия и разрушению материала. Характерными дефектами асфальтобетонного покрытия является появление и развитие остаточных деформаций в виде наплывов, волн, гребенок, колеи и др.

К основным характеристикам асфальтобетонных покрытий относят ровность, износостойкость, шероховатость, шум при движении, оптические свойства, чувствительность к деформациям, водонепроницаемость.

Важным моментом на стадии содержания дорожных асфальтобетонных покрытий является постоянный мониторинг за их состоянием. Продлить срок службы дорожного покрытия до капитального ремонта можно за счет применения различного рода мероприятий содержания. Кроме того, постоянно

ведутся работы по созданию новых материалов и технологий. В частности, разработаны составы и технологии получения тонкослойных литых эмульсионно-минеральных смесей (сларри сил, чип сил, микросюрфейсинг и др.), бетонов на органо-гидравлических вяжущих, полимерных многокомпонентных добавок для выпуска модифицированных битумов и асфальтобетонов с заданными свойствами, асфальтобетонов с использованием вторичного сырья (регенерация). Регенерация позволяет частично решить проблему утилизации старого асфальтобетона.

*Регенерация асфальтобетона* – технология переработки старого асфальтобетонного материала, предусматривающая восстановление и улучшение его характеристик с целью повторного использования при асфальтировании, а также проведении других дорожных работ. Переработка старого асфальтобетона является ресурсосберегающей технологией, которая позволяет существенно снизить материалоемкость дорожно-ремонтных работ и работ, связанных с асфальтированием дорожных покрытий и созданием верхних слоев основания.

Регенерация старого асфальтобетонного материала может осуществляться:

- на асфальтобетонном заводе, когда переработка предварительно снятого старого асфальтобетонного материала осуществляется в стационарных или передвижных смесительных установках;
- на месте проведения работ, когда регенерация старого асфальтобетонного материала осуществляется непосредственно в процессе асфальтирования с помощью специальной дорожно-строительной техники (термопрофилировщиков, асфальтовых разогревателей, ремиксеров, ресайклеров и др.).

Основные виды регенерации старого асфальтобетона:

- *горячая регенерация* – предусматривает нагревание старого асфальтобетонного материала и смешивание с другими компонентами (новой асфальтобетонной смеси, пластификатора и т.п.);
- *холодная регенерация* — восстановление старого асфальтобетонного материала без его разогревания (как правило, с добавлением органических и/или минеральных вяжущих, каменного материала, а также добавок, улучшающих характеристики регенерированного материала).

#### **4.4. Активационные технологии дорожных битумо-минеральных материалов.**

В настоящее время установлено, что все материалы, независимо от их агрегатного состояния, находящиеся в обычных условиях в химически пассивном состоянии, могут при комплексной механической обработке мгновенно стать более энергетически активными, способными к значительным межмолекулярным взаимодействиям на границе раздела фаз. На протяжении последних 200 лет использовались следующие технологические приемы: варьирование температуры и давления, механическое и химическое диспергирование (тонкое раздробление и растворение материалов), а также химический катализ. И сравнительно недавно появились первые публикации об искусственной активации материалов, приводящей к увеличению их прочности и долговечности за счет инициирования хемосорбционных межфазных взаимодействий между структурными компонентами.

В основу общей гипотезы активационно-технологической механики (АТМ) положена идея оптимизации условий для проявления наиболее активного

состояния минеральных компонентов и вяжущего в момент их технологических контактных взаимодействий. Гипотеза опирается на следующие положения.

В нормальном (естественном) состоянии на поверхности частиц минеральных компонентов асфальтобетона молекулярные связи скомпенсированы. Вследствие этого поверхности частиц энергетически пассивны и при взаимодействии с органическим вяжущим не удается достичь значительной (хемосорбционной) прочности их связи в контактных зонах. При простом объединении минеральных компонентов (тем более из кислых горных пород) и органических вяжущих между ними возникают адгезионные связи в основном физического характера, при этом структура (например, асфальтобетона) по-прежнему остается коагуляционной, т.е. склонной к ползучести. Поскольку все материалы состоят из молекул, связи между которыми имеют электрическую природу, возможно направленное регулирование энергетической активности поверхности контактирующих материалов с помощью методов электронно-ионной технологии (ЭИТ). Энергетически воздействуя на частицы минеральных компонентов, искусственно придавая их поверхности электрический заряд того или иного знака или «раскалывая» частицы и генерируя их «радикальный» отклик, можно управлять интенсивностью молекулярного сцепления частиц друг с другом, т.е. эффективно управлять процессом структурообразования в таких сложных дисперсных системах, как асфальтобетон. Процессы, связанные с применением ЭИТ, носят физико-химический характер и составляют первую стадию направленного управления структурообразованием асфальтовых систем. Они должны предшествовать смешению активированных компонентов асфальтобетона. Вторая стадия его направленного структурообразования предусматривает оптимизацию динамического состояния дисперсных систем (по Н.Б. Урьеву) путем эффективного использования вибрационных воздействий. Это позволяет обеспечивать наиболее благоприятные условия для перемешивания активированных компонентов и создавать однородные смеси, которые после их уплотнения формируют структуру готового продукта - дорожного покрытия.

Таким образом, на основе изложенных исходных положений можно сформулировать *общую гипотезу АТМ*. Если на компоненты битумо-минеральных материалов воздействовать так, что при этом полностью реализуется их способность к активному взаимодействию на электронно-ионном уровне, можно целенаправленно регулировать процессы адгезионного взаимодействия фаз на границе их раздела. При этом открывается реальная возможность усилить адгезионные контакты поверхностей частиц минеральных материалов, имеющих кислую природу, с органическими вяжущими (вплоть до хемосорбционного уровня). Прочной адгезионной связи на границе раздела «кислого минерального материала и органического вяжущего» можно достичь при наличии между ними достаточного уровня удельных разнополярных электростатических взаимодействий.

Анализ механизмов контактных взаимодействий между компонентами КСМ позволяет определить некоторые пути активации дисперсных минеральных наполнителей для усиления их адгезии к органическому связующему. Известно, что наиболее эффективным способом активации наполнителей за счет увеличения поверхностной энергии является механохимическая обработка материала, достигаемая дроблением, измельчением и поверхностным истиранием («обдиром») твердофазных компонентов КСМ. Поскольку свежееобразованные поверхности имеют более высокие значения поверхностной энергии,

то это определяет их более высокую адгезионную активность. Повышенное энергетическое состояние вновь образуемых поверхностей измельченного минерального порошка или «ободранного» кварцевого песка объясняется образованием значительного количества ненасыщенных валентных связей. Отметим, что здесь важную роль играет эффект повышения поверхностной активности кварцевого наполнителя (порошка) или заполнителя (в случае кварцевого песка) за счет их *поверхностной аморфизации*. Кроме того, для получения прочного адгезионного взаимодействия между твердо- и жидкофазными компонентами битумо-минеральных композиционных материалов необходимо также обеспечить максимальную *смачиваемость наполнителя* (или заполнителя) жидким связующим. Наиболее простой способ ее снижения – обработка минеральных компонентов КСМ поверхностно-активными веществами.

## 5. ДОРОЖНО-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 5.1. Основные понятия о формировании структуры дорожных композитов.

*Композиционные материалы* – это материалы, состоящие из 2-х или более разнородных веществ, обладающие свойствами, которых нет у исходных материалов. *Дорожные композиты* – это целый класс композиционных материалов, основное отличие которых состоит в сочетании 2-х и более термодинамически несовместимых вяжущих, образующих общую структуру материала. Поскольку дорожные композиционные материалы термодинамически неустойчивы, их можно характеризовать как структуры с комплексным набором связей различной прочности, деформативности, сочетающие коагуляционные, конденсационные, кристаллические связи и структуры.

Этапы формирования структуры дорожных композитов:

- коллоидное состояние (коагуляция и образование кластеров);
- кристаллизация (перколяционные мостики и узлы);
- возникновение вторичной структуры;
- взаимодействие вторичных структур, укрупнение кластеров до взаимодействия их с каменными материалами наполнителя.

Процесс разрушения композитов, как правило, начинается с зарождения и развития субмикротрещин и микротрещин вследствие разрыва молекулярных и межмолекулярных связей, т.е. механические нагрузки вызывают разрывы молекулярных связей в структуре материала. Затем формируются макротрещины и магистральные трещины, развитие которых обусловлено концентрацией напряжений в вершине трещин. Повторное приложение нагрузок увеличивает уровень накопления повреждаемости в определенный момент, их количество достигает критического и материал разрушается. Кинетика накопления повреждений зависит от температуры, уровня и времени воздействия напряжений, режима его приложения и структурных особенностей самого материала.

Анализ дорожных композитных материалов показывает, что повреждаемость может возникнуть в результате разрыва упругих связей и при достижении предельной деформации. В первом случае повреждаемость вызывается действием напряжений, которое ведет к разрыву отдельных наиболее слабых



связей с последующим формированием микротрещин. Во втором - вязкопластичная деформация приводит к удалению структурных агрегатов друг от друга на расстояние, при котором теряется их взаимодействие. В реальном материале наблюдаются эти два вида повреждаемости. Процесс накопления повреждаемости проходит 3 стадии:

- идет выравнивание напряжений за счет деформации вязких связей и ориентация кластеров вторичной структуры в направлении механических воздействий и параллельно – разрушение слабых связей, но процессы упрочнения еще преобладают над процессами разрушения и прочность материала незначительно увеличивается;
- завершается агрегация кластеров вторичной структуры в направлении воздействия, и процесс разрушения преобладает;
- идет интенсивное разрушение структуры, что характеризуется формированием магистральных трещин и резким падением прочности.

## **5.2. Асфальтоцементные композиции.**

Асфальтоцементные композиты готовят по трем видам технологий; горячей, теплой и холодной. Широкое применение нашли АЦК, получаемые способом отдельного бетонирования, когда по слою уплотненного щебня распределяют цементно-песчаный раствор (метод «бетохальт») или специальный цемент – полимерный раствор (метод сольвации), т.е. с помощью виброуплотнения заполняют растворами пустоты черного щебня. Возможна пропитка каркасов из щебня различными полимерными и минеральными составами. В ряде стран такой метод применяют достаточно широко (Германии, Франции) К асфальтобетонам, получаемым способом отдельного смешения относят цементобетоны с добавками щебня, обработанными цементным раствором частицами регенерированного асфальтобетона, а также гранулированные грунты.

## **5.3. Теория перколяции.**

Обычно начало теории перколяции связывают с публикацией в 1957 г. работы Д.Бродбента и Дж.Хаммерсли. Авторы ввели в обиход название «теория перколяции» и рассмотрели процесс с математической точки зрения. Термин перколяция использовался для противопоставления диффузии: если в случае диффузии мы имеем дело со случайным блужданием частицы в регулярной среде, то в случае перколяции речь идет о регулярном движении (например, течении жидкости или тока) в случайной среде. Перколяция является удобной моделью для описания широкого класса явлений, которые принято называть критическими. Большинство результатов теории перколяции получено в результате компьютерного моделирования. Перколяционные процессы могут приводить к самоорганизации и образованию структур; объекты, которые образуются при перколяции, являются *фракталами*. Цепочка связанных объектов, называется в теории перколяции *кластер*. Наиболее распространенными задачами теории перколяции являются решеточные задачи: *задача узлов* и *задача связей*.

Теория перколяции объясняет возникновение вторичной структуры и роли пороговой концентрации при зарождении вторичной структуры и завершении ее формирования. В применении к строительным композиционным материалам

теория была адаптирована Б.С. Радовским, который на примере образования перколяционных мостиков определил структуру композиционных материалов, т.е. образование вторичной структуры, которая проходит типичную задачу образования «узлов». Согласно Б.С. Радовскому, образование перколяционного каркаса происходит при определенном содержании кластеров, более 0,17 (17%). Они еще редки и упрочнение структуры незначительно. Заметное влияние кластеров появляется при объемном их содержании 0,33 (33%), и влияние вторичной структуры на свойства будет проявляться при объемном содержании кластеров не менее 33% от основного вяжущего. При содержании 0,67 (67%) происходит образование сплошной сетки – решетки вторичной структуры. Материал приобретает свойства вторичного вяжущего, и дальнейшее увеличение содержания кластеров уже не будет сказываться на его свойствах. Агрегаты вторичной структуры при содержании менее 60-70% располагаются в межзерновом пространстве и взаимодействуют с каменными частицами через пленки органического вяжущего.

Взаимное расположение вяжущих относительно каменного материала будет определяться их активностью, которая неодинакова, так как эти вещества по своей природе термодинамически несовместимы и не образуют истинных растворов.

Согласно правилу П.А. Ребиндера, на поверхности твердого тела будет адсорбироваться жидкость, которая своим присутствием уравнивает разность полярностей фаз между телом и оставшейся жидкостью. Если активность, определяемая диэлектрической проницаемостью, вторичного вяжущего окажется больше активности битума, но меньше, чем для каменного материала, то с каменным материалом будет взаимодействовать оно, а битум будет располагаться в межзерновом пространстве. Вторичная структура не взаимодействует с каменным материалом непосредственно и не образует сплошных «мостиков» между частицами, что объясняет разрушение образцов асфальтобетона, приготовленного на битумно-цементной композиции. Несмотря на разрушение экстрагированных образцов с содержанием вторичных структур 60-70%, они образуют кластеры, и это сказывается на гранулометрическом составе и прочности материала в конечном итоге. При малом содержании цемента изменяется количество мелких фракций. Это объясняется появлением кластеров, т.е. вторичные структуры в составе ДКМ, образованные термодинамически несовместимыми вяжущими, действуют по типу наполнителей. Но это особый наполнитель, который образован кластерами, связанными кристаллизационными и конденсационными связями, имеющими высокую прочность. Кристаллические агрегаты способны создать пространственный каркас, состоящий из более мелких агрегатов, обладающий свойствами твердообразных структур. Эти кристаллические образования взаимодействуют через высокоструктурированные прослойки органического вяжущего, приводят к резкому повышению жесткости межзернового пространства. Поэтому после появления перколяционного каркаса, когда кластеры взаимодействуют друг с другом, прочность ДКМ значительно выше, чем асфальтобетонов. Вторичные структуры обладают кольматирующим эффектом. Значительно повышается плотность бетона в 3-4 раза, при этом улучшаются такие технологические свойства, как подвижность (повышается) и удобоукладываемость. Добавка термодинамически неустойчивых, несовместимых продуктов действует в структуре ДКМ по механизму кольматирующего и армирующего наполнителя.

#### **5.4. Применение бетонов на органо-гидравлических вяжущих.**

В зависимости от состава и способа приготовления смеси на ОГВ делятся на четыре группы:

1 – смеси, состоящие из щебня (гравия), песка, гидравлического вяжущего, битума нефтяного дорожного и воды. Смеси 1-й группы могут также содержать определенное количество минерального порошка (до 50 % от массы цемента);

2 – смеси, состоящие из щебня (гравия, цементогранулята), песка, гидравлического вяжущего и битумной эмульсии;

3 – смеси, состоящие из дробленого асфальтобетона (в дальнейшем – асфальтогранулят АГ), битумной эмульсии, гидравлического вяжущего. Смеси 3-й группы могут содержать также определенное (до 20 %) количество щебня (гравия, цементогранулята) и песка из отсева дробления.

4 – смеси, состоящие из асфальтогранулята, битумной эмульсии, гидравлического вяжущего. Смеси 4-й группы могут содержать также определенное (до 50%) количество щебня (гравия, цементогранулята) и песка (природного или из отсева дробления).

Смеси 1, 2 и 3-й групп приготавливаются в смесительных установках, смеси 4-й группы приготавливаются смешением на дороге, в том числе при производстве работ по холодной регенерации асфальтобетонных дорожных одежд на месте.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что независимо от технологии приготовления бетона (даже при подаче воды после обработки минерального материала битумом) возникают условия для гидратации гидравлического вяжущего, связанные с наличием агрегатов цемента очень малых размеров, покрытых пленкой органического вяжущего пониженной толщины и прочности. При попадании в смесь воды и механическом воздействии происходит отрыв частиц битума от агрегатов цемента (поверхностная энергия воды выше, чем битума). Взаимодействие частиц цемента с водой приводит к возникновению щелочной среды и дальнейшему эмульгированию органического вяжущего, что способствует углублению процесса гидратации. Подобный процесс можно усилить методами электронно-ионных технологий, (ультразвуковое воздействие, электрогидравлический эффект и т. д.). Экспериментальные исследования pH смесей, кинетики сорбции паров воды, прочности систем «цемент-битум-вода» различного состава, рентгеноструктурный и термографический анализы подтвердили наличие процессов гидратации при приготовлении бетонов на ОГВ. Степень гидратации цемента в структуре бетона на ОГВ достигает 50-100 % по сравнению со степенью гидратации цементного камня. Меньшая степень гидратации наблюдается при подаче воды после битума. Максимальная – при применении эмульсий, раздельном приготовлении асфальтовой и цементной.

Процесс структурообразования бетонов на ОГВ заключается в появлении различного рода связей прогидратировавших агрегатов гидравлического вяжущего между собой при наличии пленок органического вяжущего различной толщины. В ряде случаев возможно появление фазовых контактов между прогидратировавшими агрегатами цемента, вызванных взаимодействием продуктов гидратации. Эти контакты возникают в разрывах битумных пленок, а также и через битумные пленки небольшой толщины. Причинами их появления при наличии углеводородных пленок являются: внутрикристаллическое давление, перенос ионов вследствие диффузии, разрыв углеводородных пленок

в результате контракции, частичная взаимная растворимость составляющих. Экспериментальные исследования прочности образцов после экстрагирования битума, анализ прочности ненарушенной и разрушенной структур подтвердили возможность появления фазовых контактов. Однако учитывая незначительную прочность фазовых контактов при наличии пленок органического вяжущего, они не являются главным структурообразующим фактором бетонов на ОГВ. Основным структурообразующим элементом бетонов на ОГВ является формирование межфазных переходных слоев кластерного типа. Поскольку гидравлические и органические вяжущие являются термодинамически несовместимыми и не могут образовать устойчивой однофазной системы, граница раздела фаз является размытой и контакты осуществляются через межфазные переходные слои. На формирование межфазных слоев оказывают влияние как физические (прорастворение кристаллов, адсорбция, разрушение ассоциатов битума, перенос ионов, образование двойных электронных слоев), так и химические процессы. Экспериментально подтвердить наличие переходных слоев кластерного типа можно методами фотоэлектронной спектроскопии.

Бетоны на ОГВ сочетают свойства коагуляционных, конденсационных и кристаллизационных структур (по академику Ребиндеру П. А.). Структуру подобных материалов можно представить в виде феноменологической модели с комплексным набором упругих и вязкопластических связей, чередующихся по последовательной и параллельной схемам. В результате теоретических и экспериментальных исследований были установлены следующие принципиальные положения:

1. Степень неоднородности цементной фазы (степень перемешивания) влияет на прочностные и деформационные свойства. Чем выше неоднородность, тем ниже прочность. В то же время «степень перемешивания» и прочность цементной фазы обратно пропорционально влияют на скорость разрушения композита. Увеличивая неоднородность цементной фазы и снижая ее прочность, можно добиться заметного эффекта по улучшению трещиностойкости материала.

2. В целом для сохранения надежности материала с точки зрения трещиностойкости и сохранения высокой однородности не следует создавать материалы со сплошным кристаллизационным каркасом высокой прочности. Цементная фаза должна выполнять роль дискретно-упрочняющей и дискретно-армирующей системы.

Асфальтоцементный композит во всех случаях имеет более высокую прочность, чем асфальтобетон того же состава. Аналогично прочности изменяется и модуль упругости бетонов на ОГВ. По сравнению с традиционным асфальтобетоном модуль увеличивается с ростом количества цемента и снижением вязкости вяжущего. В то же время эффект от ввода цемента в значительно большей степени проявляется на прочности, чем модуле упругости. Такое положение является очень важным преимуществом бетонов на ОГВ с точки зрения работы в дорожной одежде, поскольку наблюдается снижение соотношения напряжения и прочности, что увеличивает надежность и долговечность.

Характерно, что минеральное вяжущее способствует росту прочности при низких температурах и ударных нагрузках. Связано это с тем, что имеющиеся кластеры гидравлических вяжущих способствуют ветвлению и гашению хрупких трещин и более интенсивному рассеиванию энергии, что положительно проявляется на ударной прочности. Играет роль также и снижение внутрискруктурных

температурных напряжений за счет ввода минеральных вяжущих. Снижение однородности (степени перемешивания) ведет к падению прочности в упругой стадии, поэтому технология получения бетона играет очень большую роль.

Направленно регулировать прочностные и деформационные свойства бетонов на ОГВ можно путем изменения их микро- и макроструктуры. При этом наиболее интересным с практической точки зрения является метод регулирования микроструктуры путем ввода, наряду с минеральным вяжущим, тонкодисперсных наполнителей. Микроструктура бетона на комбинированном наполнителе специфична только для бетонов на ОГВ. Связано это, прежде всего, с кластерным строением межфазных переходных слоев и существенным влиянием внутрикристаллизационного давления на битумные пленки в процессе структурообразования бетона.

Долговечность бетонов на ОГВ при действии статической нагрузки определяется их составом и степенью развития кристаллизационной структуры. Изменение свойств бетонов на ОГВ во времени и процессы старения отличаются от процессов в асфальтобетоне. Асфальтобетон подвержен постоянной деструкции, причем наиболее интенсивно — в начальный период. Бетоны на ОГВ с низкой степенью гидратации вначале имеют степень деструкции аналогичную асфальтобетону, затем упорядоченность структуры резко возрастает. Предварительно загидратированный цемент способствует увеличению степени «кристалличности» на начальном этапе, затем начинает медленно развиваться деструкция. Причем степень ее развития в несколько раз ниже, чем у асфальтобетонов. В целом высокая морозостойкость и низкая степень деструкции под действием погодноклиматических факторов подтверждает хороший уровень «взаимодействия» органических и гидравлических вяжущих в структуре бетонов на ОГВ. Связано это, прежде всего, с наличием переходных слоев кластерного типа с определенной энергией химической связи.

В перспективе для приготовления бетонов на ОГВ могут оказаться эффективными методы электронно-ионной технологии, разработанные Я.Н. Ковалевым. Данные методы позволяют в комплексе изменять как структуру вяжущих, так и снижать затраты энергии на приготовление смесей.

## **6. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ДОРОЖНЫХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

На сегодняшний день существует множество путей исследований непосредственно самих материалов и изделий, конструкций, которые позволяют получить точные данные о процессах формирования структуры и образования новых химических соединений, изучаемых на микро- и молекулярно-ионном уровнях.

Петрографический метод. Этот метод используется в основном для исследований неорганических материалов: различных горных пород, минералов, цемента, цементного камня, бетонов, стекла, шлаков, керамики. Исследования проводятся с помощью микроскопов различных конструкций: от обычных световых, позволяющих рассмотреть структуры с расстоянием между элементами до 0,25 мкм, до электронных - порядка 0,01...0,10 нм.

Электронная микроскопия. Этот метод применяется для исследования тонких структур. Современные электронные микроскопы имеют полезное увеличение до  $10^6$  раз. Такое глубокое проникновение в мир малых частиц стало

возможным благодаря использованию в микроскопии электронных лучей, длина волны которых во много раз меньше, чем у видимого света. Электронный микроскоп позволяет изучить размеры и форму отдельных кристаллов, процессы диффузии, фазовые превращения при тепловой обработке и охлаждении материалов, механизмы деформации и разрушения субмикроскопических структур материалов. В настоящее время используются растровые РЭМ (сканирующие) и магнитно-просвечивающие электронные (ПЭМ) микроскопы.

Метод инфракрасной спектроскопии. Метод состоит в получении и исследовании спектров в ИК-области излучения. Изучают колебательные и вращательные спектры молекул и определяют по ним химический состав и структуру веществ, например, исследуют структурные изменения битумов и их эмульсий. Инфракрасная техника позволяет измерять температуру нагретых тел на расстоянии, что может использоваться в качестве датчиков температуры в технологических процессах получения строительных материалов и контроля за их качеством.

Рентгенографический (рентгеноструктурный, рентгенофазовый) анализ. Это метод исследования структуры и состава вещества путем экспериментального изучения дифракции рентгеновских лучей в этом веществе.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) используется для определения минерально-фазового состава строительных материалов. Основа метода состоит в том, что о фазовых превращениях, происходящих в материале, можно судить по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам. Прибор для проведения ДТА называется *дериватографом*.

Колориметрические методы. Эти методы основаны на изменении светопоглощения растворами окрашенных соединений. Светопоглощение в исследуемой жидкости сравнивается с поглощением в эталонной (с известным содержанием компонента), после чего по соотношениям, известным как закон Бугера-Ламберта-Бера, рассчитывается концентрация с точностью  $10^{-3} \dots 10^{-8}$  моль/л (в зависимости от рода анализируемого вещества). Цвет растворов определяется с помощью специальных приборов - *фотоэлектроколориметров*.

Оптические методы. Люминесцентный анализ. Люминесценция – свечение некоторых веществ, более высокое по сравнению с их тепловым излучением при данной температуре и возбужденное каким-либо источником энергии (возникает под действием света, радиоактивного и рентгеновского излучений, электрического поля, при химических реакциях и механических воздействиях).

Спектральный анализ. В его основу входит: анализ испускания молекул и атомов твердого тела, их поглощение и используется неограниченный диапазон длин волн от рентгеновских до радиоволн.

Магнитоспектроскопические методы. К этим методам относятся ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Принципы ЯМР и ЭПР одинаковы. В методе ЯМР используется свойство ядер атомов ориентироваться в магнитном поле как малые магниты. Метод ЭПР связан с магнитным резонансом неспаренных электронов.

Сорбционные методы. Методы основаны на явлениях адсорбции – самопроизвольном повышении концентрации вещества на поверхности раздела фаз, сопровождающееся понижением межфазной энергии. Сорбционные методы позволяют определять пористость материалов, проводить разделение многокомпонентных смесей (хроматографический метод).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Физико-химические основы технологии строительных материалов: учеб.-метод. пособие / Я.Н. Ковалев. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2017. – 285 с.
2. Дорожно-строительные материалы и изделия: учеб.-метод. пособие / Я.Н. Ковалев, С.Е. Кравченко, В.К. Шумчик. – Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2013. – 630 с.
3. Веренько В.А. Дорожные композитные материалы. Структура и механические свойства. – Мн.: Наука и техника, 1993. – 246 с.
4. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А. Современные методы исследования свойств строительных материалов. – М.: Издательство АСВ, 2003 – 136 с.
5. Кучма М.И. Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве. – М.: Транспорт, 1980. – 191 с.
6. Ковалев Я.Н. Активационные технологии дорожно-композиционных материалов. – Минск: БелЭн, 2002. – 336 с.
7. Опанасенко О.Н. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов / О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т общей и неорг. химии. – Минск: Беларуская навука, 2014. – 270 с.
8. Добрунова В.М. Физико-химические основы технологии дорожных строительных материалов. Краткий курс лекций. /УО «Брестский государственный технический университет». – Брест, 2005 – 35с.
9. Технология бетона. Учебник. Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 528 с.

Учебное издание

**Составитель:**  
*Шалобыта Татьяна Петровна*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Краткий конспект лекций для студентов специальности  
1-70 03 01 Автомобильные дороги

*Текст печатается в авторской редакции,  
орфографии и пунктуации*

Ответственный за выпуск: Шалобыта Т. П.  
Редактор: Митлошук М. А.  
Компьютерная вёрстка: Соколюк А. П.

---

Подписано в печать 07.06.2022 г. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага «Performer».  
Гарнитура «Arial». Усл. печ. л. 2,33. Уч. изд. л. 2,5. Заказ № 540. Тираж 18 экз.  
Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный  
технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/235 от 24.03.2014 г.