

Л.Й. Дворкін

Заслужений діяч науки і техніки України

професор, доктор технічних наук

# **БЕТОНИ НА НЕЦЕМЕНТНИХ В'ЯЖУЧИХ**

**Навчальний посібник**

**Рівне- 2021**

УДК 691.32/.34(0.75)  
Д 24

**Рецензенти:**

*Пушкарьова К.К.*, доктор техн. наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури;

*Саницький М.А.*, доктор техн. наук, професор, завідувач кафедри будівельного виробництва Національного університету "Львівська політехніка".

*Рекомендовано вченою радою Національного університету водного господарства та природокористування*

**Дворкін Л.Й.**

**Д 24** «Бетони на нецементних в'язучих»: Навчальний посібник/Дворкін Л.Й. – Рівне.: НУВГП, 2021. – 145 с.

ISBN

У навчальному посібнику розглянуто характеристику основних видів бетонів на нецементних в'язучих матеріалах. Висвітлені технологічні особливості отримання таких бетонів, наведені їх будівельно-технічні властивості, шляхи їх покращення. Показані можливості широкого застосування техногенної сировини для отримання нецементних в'язучих і бетонів на їх основі. Вказана область раціонального застосування бетонів на нецементних в'язучих.

Посібник призначено для студентів будівельних спеціальностей вищих навчальних закладів. Він також корисний для працівників проектних організацій, будівельних підприємств і організацій.

**УДК 691.32/.34(0.75)**

© Дворкін Л.Й., 2021

© НУВГП, 2021

## ЗМІСТ

		Стор.
	Передмова	4
1.	Бетони на основі нецементних неорганічних в'язучих	5
1.1.	Силікатні бетони	5
1.2.	Шлакові і зольні бетони	16
1.3.	Шлаколужні бетони	28
1.4.	Гіпсобетони	36
1.5.	Бетони на основі магнезійних в'язучих	48
1.6.	Бетони на основі рідкого скла	60
1.7.	Бетони на основі фосфатних в'язучих	73
1.8.	Бетони на основі сірчаних в'язучих	81
2.	Бетони на основі органічних в'язучих матеріалів	84
2.1.	Асфальтові і дьогтеві бетони	84
2.1.1.	Бітумні, дьогтеві та композиційні в'язучі	84
2.1.2.	Властивості асфальтових та дьогтевих бетонів.	104
2.2.	Полімерні бетони	128
	Література	143
	Контрольні питання	144

## ПЕРЕДМОВА

В сучасному будівництві застосовуються велика сукупність бетонів, що відрізняються видом в'язучих матеріалів, технологічними особливостями і технічними властивостями. Провідне положення як матеріал для отримання конструкцій для масового застосування в спорудах різного призначення займають бетони на портландцементі і його різновидах. Разом з тим завдяки спеціальним властивостям, можливостям широкого використання техногенної сировини переважно на базі різноманітних промислових відходів є зростаючий попит на бетони із застосуванням інших в'язучих матеріалів. Цьому сприяє також висока енергоємність виробництва портландцементу, що включає отримання високотемпературного продукту – цементного клінкеру.

Крім того виробництво портландцементу характеризується певними екологічними проблемами, зв'язаними зі шкідливими викидами.

В посібнику наведена характеристика основних різновидів бетонів на основі неорганічних та органічних нецементних в'язучих матеріалів. Висвітлені основні технологічні параметри отримання нецементних в'язучих матеріалів, їх основні технічні властивості і можливі галузі застосування.

Даний посібник може бути використаний студентами будівельних спеціальностей при вивченні таких дисциплін як "Будівельне матеріалознавство", "Бетони та розчини" та ін. Він буде корисним також для спеціалістів-будівельників при розв'язанні конкретних практичних задач.

Автор висловлює вдячність рецензентам, зауваження яких враховані при роботі над посібником, а також Л.І. Ніхаєвій та Г.В. Киц за технічну допомогу при підготовці посібника до друку.

## **1. БЕТОНИ НА ОСНОВІ НЕЦЕМЕНТНИХ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ**

У будівництві поряд з бетонами на основі портландцементу і глиноземистого цементу використовують різноманітні бетони на інших неорганічних в'язучих. Виробництво таких бетонів зв'язане із значно меншими енергетичними витратами, за будівельно-технічними властивостями вони можуть не поступатись або навіть перевищують цементні бетони. Для їх одержання може широко використовуватись різноманітна місцева і техногенна сировина.

### **1.1. Силікатні бетони**

Силікатні бетони на відміну від звичайних одержують на основі вапняно-кремнеземистих в'язучих автоклавного твердіння. Для силікатних бетонів можлива та сама класифікація, що і для звичайних – за структурними ознаками, властивостями та призначенням.

Поширення силікатних матеріалів розпочалось з 1880 р., коли В. Міхаелісом була запропонована силікатна цегла. В основі ідеї одержання силікатних матеріалів є твердіння вапняно-кремнеземистих композицій внаслідок синтезу гідросилікатів при підвищених значеннях температури і тиску водяної пари. При твердінні портландцементу гідросилікати та інші гідратні новоутворення утворюються при нормальних значеннях температури і тиску внаслідок реакцій гідратації високоактивних клінкерних мінералів. Близькість складу цементуючих сполук портландцементного і силікатного бетонів багато в чому визначає і близькість властивостей цих матеріалів.

Основними вихідними матеріалами силікатних бетонів є вапно і кварцовий пісок. Якісні показники сировинних матеріалів повинні забезпечувати їх високу реакційну здатність. Вирішальний вплив на швидкість реакцій і кінетику формування структури силікатного бетону має хімічний і мінералогічний склад вапняно-піщаної суміші, а також її дисперсність.

Реакційна здатність вапна залежить в основному від вмісту активного оксиду кальцію, розмірів кристалів СаО, вмісту MgO. Із підвищенням температури випалу вапняків збільшується розмір кристалів СаО і сповільнюється швидкість гашення. Істотний вплив чинить також мікроструктура карбонатних порід. Із зменшенням розмірів кристалів кальциту і збільшенням їх щільності швидше збільшуються в процесі випалу розміри утворених кристалів СаО.

Можливе використання двох основних схем виробництва силікатного бетону – "гідратної" і "кипілочної", які відрізняються умовами гідратації вапна. При *гідратній* схемі вапно гаситься після змішування із піском в гасильному барабані або у силосах. За *кипілочною* схемою реалізується гідратаційне твердіння вапняно-піщаної суміші. Ця схема передбачає сумісне тонке подрібнення негашеного вапна з частиною кварцевого піску і послідовне змішування цього тонкодисперсного автоклавного в'язучого із рештою піску як заповнювачем і водою для одержання пластичної легкоукладальної вапняно-піщаної суміші. Гідроксид кальцію, що утворився при гашенні за кипілочною схемою характеризується більш високою дисперсністю. Міцність, щільність і довговічність силікатного бетону за кипілочною схемою вища, ніж при використанні попередньо гашеного вапна ("гідратна схема").

Регулювання процесу гідратації вапна досягається за рахунок введення розчинів деяких електролітів, що прискорюють швидкість гашення, а також за рахунок добавок ПАР, які сповільнюють реакцію гідратації СаО.

Для виготовлення силікатних бетонів використовують кварцові піски, які містять не менше 75...80% SiO<sub>2</sub>. Більшість домішок у піску є інертними включеннями і не приймають участі в утворенні гідросилікатної зв'язки. Небажані домішки карбонатів і слюди. Існують дані, що при наявності у піску 2,5% слюди міцність силікатного бетону зменшуються майже на 30%, а при 5% слюди – на 50%.

Кращі макроструктуру і фізико-механічні властивості мають бетони, виготовлені із пісків з мінімальним об'ємом

міжзернових пустот. Для меленого піску оптимальні розміри фракцій 10...50 мкм.

Розчинність кремнезему зростає із підвищенням температури, досягаючи максимуму (0,1%) при 330° С. При цьому зростає концентрація насиченого розчину і прискорюється утворення гідросилікатів.

Тонкомелене вапняно-піщане в'язуче, що має, як правило, високу активність (25...35% активних CaO+MgO) може бути замінене вапняно-шлаковим або зольним в'язучим із значно меншою активністю за вмістом активних оксидів кальцію і магнію (10...15%). При цьому досягається зменшення кількості вапна у суміші майже у 2...3 рази.

Аналогічний ефект може бути одержаний при заміні частини вапна іншими висококальцієвими відходами, наприклад, белітовим шламом.

При наявності у вапні більше 5% перепалених частинок, в склад вапняно-кремнеземистого в'язучого доцільно вводити високодисперсні активні мінеральні добавки (трепел, опока, випалена глина, перліт та ін.).

Твердіння силікатних бетонів відбувається при тепловологісній обробці в автоклавах насиченою парою при тиску 0,9...1,6 МПа, що відповідає температурам 174,5...200° С.

Основні положення теорії автоклавної обробки вапняно-кремнеземистих матеріалів розроблені П.І. Баженовим, Ю.М. Буттом, О.В. Волженським, К.Е. Горяйновим, П.Г. Комоховим, О.В. Саталкіним та іншими дослідниками.

При взаємодії вапна з кварцом в першу чергу в реакцію вступають гідроксильні іони, що утворюються при розчиненні Ca(OH)<sub>2</sub> у воді. Вони гідратують молекули SiO<sub>2</sub>, готуючи їх до послідовних реакцій з іонами кальцію. При наявності насиченого розчину Ca(OH)<sub>2</sub> у вапняно-піщаній суміші, яка знаходиться в автоклаві, утворюються спочатку гідросилікати кальцію складу (1,8...2,4)CaO·SiO<sub>2</sub>(1...1,25)H<sub>2</sub>O і (1,5...2)CaO·SiO<sub>2</sub>(2...4)H<sub>2</sub>O (за класифікацією Богга C<sub>2</sub>SH(A) і C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>). Із збільшенням температури і тривалості тепловологісної обробки концентрація гідроксиду кальцію у розчині зменшується і виникають умови для утворення менш

основних гідросилікатів –  $(0,8...1,5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(0,5...2)\text{H}_2\text{O}$  (за класифікацією Богга CSH(B)). Тривала тепловологісна обробка в автоклаві сприяє утворенню кристалів тобермориту складу  $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ).

Бетони найбільш високої міцності утворюються при переважанні в продуктах твердіння вапняно–кремнеземистих сумішей гідросилікатів групи CSH(B). Проте є дані, що бетони, цементуючими сполуками в яких є гідросилікати CSH(B), а також  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$  мають знижену морозостійкість і підвищені усадочні деформації.

Зростання міцності бетонів при автоклавній обробці проходить через максимум і при тривалому запарюванні починає знижуватись. Збільшення міцності зумовлене інтенсивним утворенням високодисперсних гідросилікатних клеючих прошарків на зернах піску. Із затуханням цього процесу відбувається перекристалізація – укрупнення частинок гідросилікатів, що призводить до зменшення площі контактів і зниженню механічних показників твердіючого матеріалу. В процесі утворення кристалічного зростку із нових гідросилікатів міцність знову починає зростати.

Експериментально доведено, що підвищення тиску пари в автоклавах доцільно піднімати до певної величини (зазвичай не більше 1,7 МПа). Для кожного складу шихти є свої оптимальні величини тиску і відповідно час витримування в автоклаві, які забезпечують повноту реакції утворення гідросилікатів кальцію та їх кристалізацію. Подальше підвищення тиску може викликати надмірний ріст кристалів, що викликає небажані зміни структури цементуючої речовини.

Із оптимальними значеннями тиску і температури автоклавної обробки пов'язане і оптимальне значення дисперсності вапняно-кремнеземистого в'язучого, що визначає степінь пересичення розчину, необхідну для одержання міцного кристалічного зростку.

*Міцність* силікатних бетонів змінюється в широких межах: від 5...10 МПа для легких і до 80...100 МПа для високоміцних важких бетонів.



Найбільшого поширення одержали дрібнозернисті силікатні бетони, заповнювачем для яких є звичайний кварцовий пісок.

При використанні негашеного вапна орієнтовно міцність щільного силікатного бетону можна визначити за формулою:

$$R_{\sigma} = 4,05 \left( \frac{S_{м.п.}}{100} + \frac{1,6}{C_{\sigma} / B - 1} \right) + 18, \quad (1.1)$$

де  $S_{м.п.}$  – питома поверхня меленого піску,  $m^2/kg$ .

При використанні гашеного вапна:

$$R_{\sigma} = 16 \left( \frac{C_{\sigma}}{B} - 1 \right) + 14, \quad (1.2)$$

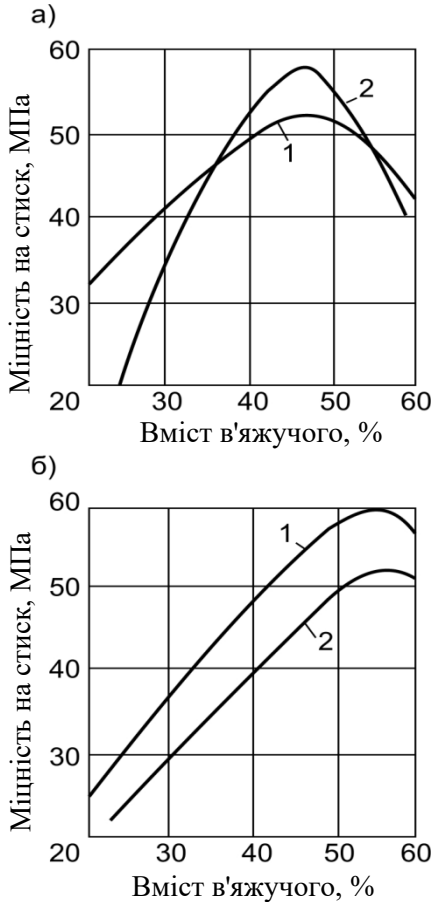
де  $C_{\sigma}$  – витрати вапняно-піщаного в'язучого,  $kg/m^3$ .

Співвідношення між активним оксидом кальцію і меленим піском у в'язучому назначають із умови одержання при автоклавній обробці гідросилікатів кальцію оптимального складу при мінімальній витраті вапна (рис. 1.1).

Вміст активного оксиду кальцію у силікатобетонній суміші змінюється в залежності від потрібної міцності бетону із збільшенням крупності піску (табл. 1.1, рис. 1.2, 1.3).

Внаслідок участі піску в реакції утворення гідросилікатів кальцію, витрати вапна у силікатному бетоні орієнтовно на 30% менші, ніж витрати цементу для звичайних цементних бетонів тієї ж міцності.

На міцність силікатного бетону, зазвичай, істотно впливають не тільки якісні показники в'язучого і в'язуче-водне відношення, а і однорідність суміші, степінь її ущільнення, в'язкість та ін.



**Рис.1.1.** Залежність міцності дрібнозернистого силікатного бетону від вмісту в'язучого:  
 а – пісок: 1 – крупний; 2 – дрібний;  
 б – вапно: 1 – негашене; 2 – гідратне

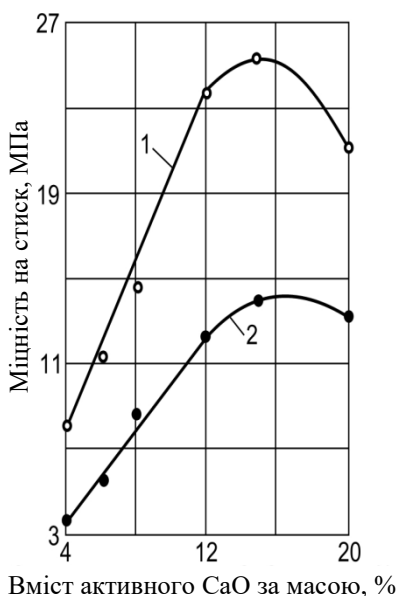
Підвищення міцності досягається введенням добавок-електролітів, прискорюючих процес утворення гідросилікатів кальцію ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) в кількості 0,5...1%, а також тонкодисперсних активних добавок (трепел, опока, туфи, шлаки

та ін.). Підвищення тиску в автоклаві з 0,8 до 1,6 МПа, більш тонший помел в'язучого також сприяє підвищенню міцності бетону.

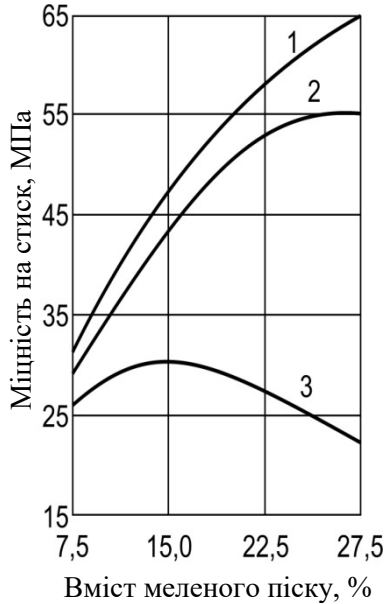
Таблиця 1.1

Вміст активного СаО, % від маси  
ущільненої силікатобетонної суміші

Клас бетону	Пісок			
	дуже дрібний	дрібний	середній	крупний
B15	6,5	6,2	6	5,8
B25	7,5	7,2	7	6,5
B30	9	8,5	8	7,5
B40	10,5	9,5	8,5	8



**Рис. 1.2.** Вплив активного СаО в суміші на границю міцності при стиску силікатних бетонів:  
1 – на основі кварцового піску;  
2 – на основі польовошпатового піску

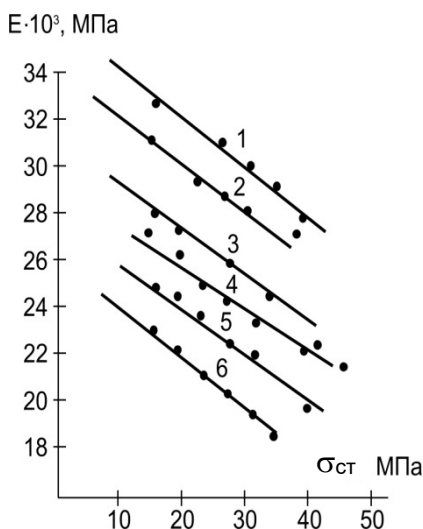


**Рис. 1.3.** Залежність міцності силікатного бетону від вмісту і тонкості помелу піску з питомою поверхнею:  
 1 – 4500  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 2 – 2500  $\text{см}^2/\text{г}$ ; 3 – 1500  $\text{см}^2/\text{г}$ .  
 Вміст активного CaO в суміші 12,5%

*Модуль пружності* силікатного бетону при тій же крупності заповнювача має істотно (на 25...30%) менше значення у порівнянні із модулем пружності рівномірного цементного бетону нормального твердіння (рис. 1.4). При знижених значеннях модуля пружності силікатний бетон може мати істотно меншу *повзучість*, ніж цементний (рис. 1.5). Так, за даними О.В. Щурова, абсолютна величина граничної міри повзучості силікатних бетонів не перевищувала 1,7, тоді як для звичайного цементного бетону вона складала 3,9.

Для автоклавного силікатного бетону характерне деяке зниження зчеплення з арматурою. Якщо для звичайного жорсткого бетону на портландцементі відношення міцності зчеплення до міцності при стиску складає 0,23...0,28, то для силікатного бетону воно дорівнює 0,10...0,22. При використанні

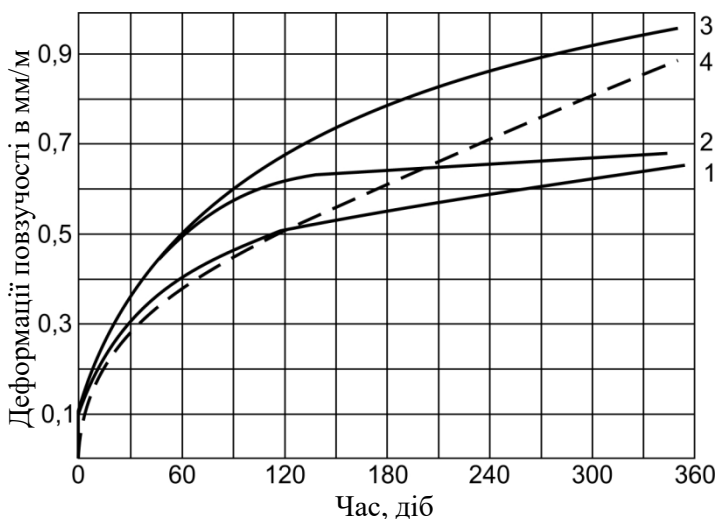
арматури періодичного профілю зчеплення силікатного бетону з арматурою зростає в 1,5...2,5 рази. В силікатних бетонах більш ймовірна, ніж в цементних, корозія арматури, що пояснюється меншою лужністю середовища. Якщо в цементних бетонах  $pH=12...13,5$ , то в силікатних 9,5...11. Найбільш сприятливі умови для розвитку корозії арматури створюються при недостатній щільності бетону і експлуатації його в умовах підвищеної вологості (до 75...85%).



**Рис. 1.4.** Залежність модуля пружності ( $E$ ) силікатного бетону від величини напруження стиску ( $\sigma_{ст}$ ):  
 1, 2, 3 – бетон складу 1:1:2,5; 4, 5, 6 – дрібнозернистий бетон складу 1:1,5; 1 і 4 – В/Ц – 0,25; 2 і 5 – В/Ц – 0,27; 3 і 6 – В/Ц – 0,3

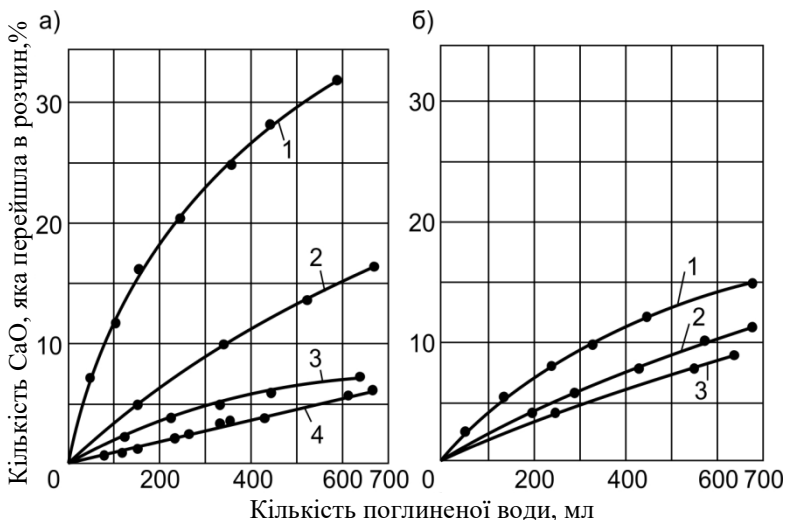
*Водостійкість* силікатних матеріалів автоклавного твердіння змінюється в значних межах (рис. 1.6). Міцність силікатної цегли у воді може знижуватись до 30%, що пояснюється її підвищеною відкритою пористістю, можливим вмістом деякої кількості вільного гідратного вапна. Коефіцієнт розм'якшення силікатних бетонів у воді коливається зазвичай в

інтервалі 0,8...0,9. Найбільш водостійкими є щільні силікатні бетони, цементуюча зв'язка яких складається із гідросилікатів CSH(B), тобермориту, ксонотлиту. Це досягається правильним вибором співвідношення CaO і SiO<sub>2</sub>, належною тонкістю помелу в'яжучого, введенням добавок доменного шлаку та ін. Багатьма дослідниками експериментально доведено, що водостійкість силікатних бетонів може бути не нижчою, ніж бетону на портландцементі.



**Рис. 1.5.** Зміна повзучості при стиску з часом для різних дрібнозернистих силікатних бетонів і цементного бетону:  
 1...3 – силікатний дрібнозернистий бетон: 1 – склад 1:1:9,8;  
 2 – склад 1:1:4,7; 3 – склад 1:1:6 на крупному піску;  
 4 – цементний бетон складу 1:1,9:4,7  
 – досліді О.Ф. Щурова; --- досліді В.І. Скатинського

*Морозостійкість* силікатних бетонів, так само як і цементних, визначається в основному структурою порового простору. Силікатний бетон, ущільнений вібруванням, має зазвичай морозостійкість 50...100 циклів. За низької формувальної вологості можна підвищити морозостійкість до 150...300 циклів.



**Рис. 1.6.** Водостійкість вапняно-піщаних і цементно-піщаних зразків у м'якій воді:

- а – вапняно-піщані зразки; 1 – на основі вапна-пушонки при питомій поверхні піску  $160 \text{ см}^2/\text{г}$ ; 2 – те ж,  $260 \text{ см}^2/\text{г}$ ; 3 – те ж,  $325 \text{ см}^2/\text{г}$ ; 4 – на основі вапна-кипілки, при питомій поверхні піску  $260 \text{ см}^2/\text{г}$ ; б – цементно-піщані зразки; 1 – пропарені; 2 – автоклавовані; 3 – автоклавовані з добавкою меленого піску

Морозостійкість силікатних бетонів з використанням негашеного вапна, як правило, вища ніж бетонів, виготовлених за гідратною схемою виробництва. Останні відрізняються підвищеною водопотребою і більш низькою щільністю. Так само як і для цементних бетонів морозостійкість силікатних бетонів можна істотно підвищити, вводячи повітровтягуючі добавки.

Різновидністю силікатного бетону є *силікальцит*. Технологія цього матеріалу запропонована І.К. Хінтом і відрізняється тим, що помел і змішування вапна з піском здійснюється у швидкохідному дезінтеграторі (з числом обертів до 1500 за хвилину). В такий спосіб забезпечують мінімальний

шар вапна між дисперсними кварцевими частинками і високу міцність матеріалу. Розрізняють силікальцит вібрований, литий і піносилікальцит. Міцність силікальциту при стиску може перевищувати 100 МПа, він характеризується високою морозо- і корозійною стійкістю.

Область використання у будівництві силікатних бетонів достатньо широка. Це стінові, облицювальні, конструкційні, теплоізоляційні вироби, вироби спеціального призначення – шпали, тубінги, пресовані покрівельні вироби та ін.

Склад щільного силікатного бетону підбирають за загальною схемою, прийнятою для цементних бетонів. Попередньо визначають за наявними графіками і таблицями витрата матеріалів для пробних замісів, а потім уточнюють склад бетону для них за результатами випробувань контрольних зразків.

Розрахунок витрат матеріалів для пробних замісів роблять у наступній послідовності:

1. Визначають витрату змішаного в'язучого і вміст у ньому вапна в перерахунку на  $\text{CaO}$ , що забезпечують отримання бетону заданої міцності, враховуючи тонкість помелу кварцового піску.

2. Визначають оптимальну витрату води на  $1 \text{ м}^3$  суміші з урахуванням прийнятого способу формування і режиму ущільнення при виготовленні віброваних виробів. Витрату води беруть в кількості 10...15% від ваги сухих компонентів.

3. Визначають кількість немеленого піску, виходячи з передбачуваної щільності бетонної суміші після вібрації виробів.

## 1.2. Шлакові і зольні бетони

**Шлакові і зольні в'язучі.** До бетонів даної групи можна віднести бетони на основі вапняно-шлакових і вапняно-зольних в'язучих, гіпсо-шлакових і шлакових безклінкерних цементів. В самостійну групу можна виділити шлаколузні бетони, що розглядаються окремо.

Шлаки і золи займають одне із перших місць серед



промислових відходів. Вони утворюються при високотемпературних процесах ( $1300...1700^0$  С) внаслідок взаємодії палива, руди і плавнів при одержанні металів (металургійні шлаки) або при спалюванні твердих видів палива на теплових електростанціях (паливні шлаки і золи).

*Металургійні шлаки* підрозділяють на шлаки чорної і кольорової металургії. Залежно від характеру процесу і типу печей чорної металургії шлаки поділяють на наступні види: доменні, сталеплавильні (мартенівські, конвертерні, бесемерівські і томасівські, електроплавильні), виробництва феросплавів, ваграночні шлаки. Найбільшим є вихід доменних шлаків, на 1 т чавуну він складає  $0,6...0,7$  т. При плавленні сталі вихід шлаків на 1 т значно менший: при мартенівському способі  $0,2...0,3$ ; бесемерівському і томасівському –  $0,1...0,2$ ; при плавленні сталі в електропечах –  $0,1...0,04$  т.

Вихід шлаків у кольоровій металургії залежить від вмісту металу який добувається у вихідній шихті.

Хімічний склад доменних шлаків представлений в основному чотирма оксидами: CaO ( $29...30\%$ ), MgO ( $0...18\%$ ),  $Al_2O_3$  ( $5...23\%$ ) і  $SiO_2$  ( $30...40\%$ ). В невеликій кількості в них містяться оксиди заліза ( $0,2...0,6\%$ ) і марганцю ( $0,3...1\%$ ), а також сірки ( $0,5...3,1\%$ ). Сталеплавильні шлаки характеризуються більш високим вмістом оксидів заліза (до  $20\%$ ) і марганцю (до  $10\%$ ).

Для шлаків кольорової металургії характерні знижений вміст CaO+ MgO ( $7...13\%$ ) і високий вміст FeO ( $21...61\%$ ). Окрім основних компонентів, шлаки кольорової металургії можуть містити у невеликій кількості невилучені метали – мідь, цинк, свинець, нікель та ін.

При оцінюванні шлаків як сировини для будівельних матеріалів важливою характеристикою їх хімічного складу є відношення у них вмісту основних і кислотних оксидів – *модуль основності*:

$$M_o = (CaO + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3), \quad (1.3)$$

при  $M_o > 1$  шлаки відносяться до основних, при  $M_o < 1$  – до кислотних.

При повільному охолодженні шлаків, поряд із утворенням мінералів можуть проходити і їх поліморфні перетворення, що приводить до розпаду і перетворенню кусків шлаку у порошок. Відомі силікатний, залістий та інші види розпаданя шлаків.

В загальному випадку лужне шлакове скло має більшу гідралічну активність, ніж кисле.

Хімічна активність шлаку визначається *коефіцієнтом якості K*, який розраховується за наступними формулами:

– при вмісті MgO до 10%:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}; \quad (1.4)$$

– при вмісті MgO більше 10%:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)} \quad (1.5)$$

Найбільш поширеним способом переробки шлаків є грануляція, суть якої полягає у різкому охолодженні шлакових розплавів водою, парою чи повітрям і утворенню внаслідок цього склоподібних зерен розміром до 10 мм.

При спалюванні твердих видів палива в топках теплових електростанцій утворюється зола у вигляді пиловидних залишків і кусковий шлак.

*Паливні шлаки* – основний вид відходів при кусковому спалюванні палива. При пиловидному спалюванні шлаки складають 10...25% від маси золи що утворилась. Шлаки утворюються внаслідок спікання окремих частинок на колосниковій ґратці при температурі більшої за 1000<sup>0</sup> С або охолодження розплавленої мінеральної частини палива.

Паливні шлаки являють собою механічну суміш зерен розміром 0,14...20 мм. Хімічний склад паливних шлаків, як і золи, може змінюватись у широкому діапазоні – від надкислих ( $M_0 < 0,1$ ) до основних ( $M_0 > 1$ ). Для багатьох паливних шлаків характерна значна кількість (20% і більше) оксидів заліза, що

містяться переважно у закисній формі. Вміст скловидної фази досягає 85...98%, у основних шлаків її вміст значно нижчий. В кристалічній фазі можлива наявність мінералів: муліту, геленіту, воластоніту, двокальцієвого силікату та ін.

У зв'язку із інтенсифікацією процесів спалювання твердого палива і переходом до використання в тепловій енергетиці багатозольних видів вугілля і сланців ефективно використання топок із шлаковидаленням. Продуктами шлаковидалення із енергетичних топок є паливні гранульовані шлаки, що утворюються внаслідок швидкого охолодження водою мінерального розплаву.

На відміну від золи, шлаки, які утворюються при високих температурах, практично не містять неспалюване паливо і характеризуються більшою однорідністю.

Шлак видаляють гідравлічним або сухим способом. При гідравлічному способі, який має значне поширення, золи і шлаки змішуються.

Золи поділяються на *висококальцієві* ( $\text{CaO} > 20\%$ ) і *низькокальцієві* ( $\text{CaO} < 20\%$ ). Для перших переважаючими є кристалічні фази, для других – скло і аморфізована глиниста речовина. Висококальцієві золи, в свою чергу, поділяють на *низькосульфатні* ( $\text{SO}_3 < 5\%$ ), які одержуються при спалюванні вугілля і *торфу і сульфатні* ( $\text{SO}_3 > 5\%$ ) – при спалюванні сланців.

Інтегральною характеристикою хімічного складу золи є модуль основності  $M_o$ , який для основних зол нижче 0,9; кислих – 0,6...0,9; надкислих –  $M_o < 0,6\%$ . В основних золах сумарний вміст  $\text{CaO} + \text{MgO}$  досягає 5%, в надкислих – 12. Останні є більш поширеними.

За величиною питомої поверхні золи поділяють на: *тонкодисперсні* ( $S > 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), *середньодисперсні* (200...400) і *грубодисперсні* ( $S < 200$ ). При насипній густині меншій за  $800 \text{ кг/м}^3$  золи вважаються *легкими*,  $800...1000$  – *середньої густини* і більше  $1000$  – *важкими*.

В залежності від вмісту неспалених вуглецевих частинок золи і шлаки ТЕС поділяють на 6 категорій, %: 1– до 5; 2– до 6...10; 3– 11...15; 4– 16...20; 5– 21...25; 6– більше 25.

Шлаки і золи набувають здатність тверднути при лужній, вапняній, сульфатній і змішаних видах активізації. В залежності від мінералогічного і хімічного складу, вмісту активних фаз, дисперсності, виду і концентрації активізатору шлакові і зольні матеріали з різною інтенсивністю тверднуть в нормальних умовах і при тепловолігній обробці. В'яжучі властивості більшості мінералів, що входять в шлаки і золи, у найбільшій мірі проявляються при обробці в автоклаві при тиску не меншому ніж 0,8 МПа. Більшість із цих мінералів в умовах підвищеної температури і тиску активно взаємодіють з гідроксидом кальцію із утворенням гідросилікатів кальцію і магнею.

Найбільш поширеними кристалічними фазами доменних шлаків є *геленіт*  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  і *окерманіт*  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Введення добавки  $\text{CaO}$  різко активізує приховані в'яжучі властивості геленіту вже при нормальних умовах твердіння, сприяючи появленню гелевидних гідроалюмосилікатів (*гідрогранатів*). При автоклавній обробці суміші геленіту з 20%  $\text{CaO}$  набувають високої міцності – до 30 МПа, зумовлену кристалізацією гідрогранатів. Сумісний вплив гіпсу і вапна при нормальних умовах приводить до руйнування кристалічної ґратки геленіту із утворенням гідросульфоалюмінату  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  і гідросилікатів. При автоклавній обробці сумішей геленіту, гіпсу і вапна утворення гідросульфоалюмінату не відбувається, а кристалізуються гідрогранати.

Введення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  також активізує вже при нормальному твердінні в'яжучі властивості окерманіту, хоча міцнісні показники при цьому значно менші, ніж для геленіту.

В табл.1.2 наведені за даними О.В. Волженського гідралічні властивості деяких шлакових мінералів і скла.

Дані в табл. 1.2 переконливо ілюструють більш доцільне використання у шлакових і зольних в'яжучих в якості основного компоненту алюмосилікатного скла у порівнянні з кристалічними мінералами аналогічного хімічного складу.

Таблиця 1.2

## Гідралічні властивості шлакових мінералів і стекло

Основний компонент	Склад в'язучих, %				Міцність на стиск, МПа		
	основний компонент	вапно	гіпс	цементний клінкер	водне твердіння, 28 дб	пропарювання за режимом, 4+8+2 год	автоклавна обробка при 0,8 МПа протягом 4 год
Геленіт	100	-	-	-	0	0,9	0
	80	15	5	-	10,6	6,4	12,1
	85	15	-	-	6,2	4,4	7,6
	70	-	-	30	4,5	2,5	3,1
Скло складу геленіту	100	-	-	-	-	0,9	17,5
	80	15	5	-	40,1	29,9	19,0
	85	15	-	-	44,3	27,0	9,9
	70	-	-	30	10,6	22,3	-
Меліліт (близький до окерманіту)	100	-	-	-	0	1,4	2,0
	80	15	5	-	0	1,7	0
	85	15	-	-	0	2,4	5,3
	70	-	-	30	15,4	8,8	19,0
Скло складу меліліту	100	-	-	-	0	4,5	10,4
	80	15	5	-	8,8	10,7	9,4
	85	15	-	-	7,9	8,6	13,1
	70	-	-	30	25,1	20,2	44,8

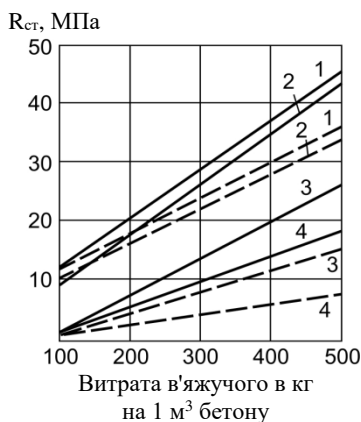
Шлакові і зольні безклінкерні в'язучі виготовляють зазвичай сумісним помелом шлаків і золи із активізаторами твердіння.

Найбільш висока активність в'язучих як при нормальному твердінні, так і в умовах тепловолісної обробки у пропарювальних камерах і автоклавах забезпечується при використанні доменних шлаків. При твердінні в'язучих у

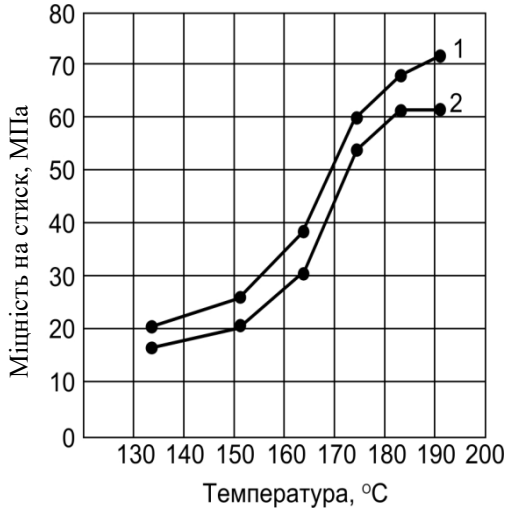
пропарювальних камерах і автоклавах, а також за допомогою електропрогрівання допустиме використання як гранульованих, так і повільно охолоджених шлаків чорної і кольорової металургії, паливних шлаків і золи, шлаків електротермічної возгонки фосфору.

В якості *активізаторів* шлакових і зольних в'язучих використовують негашене вапно, двоводний або напівводний гіпс. Використання гідратного вапна дає гірші результати, ніж вапна-кипілки. З метою підвищення повітря- і морозостійкості пропарених бетонів на в'язучих із паливних шлаків і золи, кислих гранульованих шлаків кольорової металургії рекомендується введення 15...25% портландцементу.

З використанням шлакових і зольних в'язучих виготовляють ніздрюваті, дрібнозернисті, легкі і важкі бетони. Достатньо висока якість цих матеріалів досягається при тепловологісній обробці (рис. 1.7, 1.8).



**Рис. 1.7.** Міцність бетону в залежності від виду шлаку і умов тверднення (за даними К.В. Гладких):  
 суцільні лінії – в'язуче на гранульованому доменному шлаку ливарного чавуну; пунктирні – на гранульованому шлаку мартенівського чавуну; 1 – автоклавна обробка при 0,8 МПа за режимом 2+8+2 год; 2 – те ж за режимом 2+4+2 год; 3 – пропарювання при 95<sup>0</sup>С протягом 8 год; 4 – нормальне твердіння протягом 28 діб



**Рис. 1.8.** Вплив водотеплової обробки за режимом 3+8+3 год на міцність при стиску зразків з 85% гранульованого фосфорного шлаку і 15% гідроксиду кальцію: 1 – волгоградський шлак; 2 – пермський шлак

Склад в'язучих встановлюють експериментальним шляхом. Вміст вапна в залежності від якості шлаку встановлюють в межах 10...40% маси суміші. У вапняно-шлакові і зольні в'язучі часто додатково вводять 3...5% гіпсу.

**Шлакові ніздрюваті бетони.** Шлакові бетони як і інші види ніздрюватих бетонів виготовляють з в'язучого, кремнеземистого компоненту, пороутворювача і води. У виробництві ніздрюватих бетонів, що тверднуть при автоклавній обробці, ефективним є застосування вапняно-шлакових в'язучих, одержаних на основі гранульованих доменних шлаків. Відвальні шлаки використовують, якщо величина їх модуля основності складає не менше 0,6, а модуля активності не менше 0,4.

Гранульовані і відвальні шлаки, подрібнені до питомої поверхні 150...350 м<sup>2</sup>/кг, можуть бути не тільки компонентами в'язучого, але і активними наповнювачами ніздрюватих бетонів

поруч із іншими тонкодисперсними кремнеземистими матеріалами.

Міцність ніздрюватих бетонів на шлакових матеріалах змінюється в залежності від середньої густини. Так, теплоізоляційний газшлакобетон з  $\rho_0=400\text{...}500 \text{ кг/м}^3$  має міцність при стиску  $0,6\text{...}2 \text{ МПа}$ , а конструкційно–теплоізоляційний ( $\rho_0=600\text{...}1200 \text{ кг/м}^3$ ) –  $3\text{...}12,5$ . Максимальна міцність ніздрюватих бетонів досягається при співвідношенні між шлаковим в'язучим і кремнеземистим компонентом в межах  $1:0,5\text{...}1:1,2$  в залежності від особливостей сировинних матеріалів. На міцність також впливає тонкість помелу шлакових матеріалів. Так, при збільшенні питомої поверхні шлакового в'язучого від  $350$  до  $650 \text{ м}^2/\text{кг}$  його міцність зростає на  $50\text{...}60\%$ . Показники міцності та інших властивостей значно покращуються при зниженні водотвердого відношення до  $0,25\text{...}0,35$ , що досягається віброобробкою при приготуванні ніздрюватої суміші і на стадії формування. Вібраційний вплив, розріджуючи суміш і збільшуючи поверхню взаємодії сировинних компонентів, сприяє інтенсифікації процесів газовиділення і гідратації, тим самим підвищуючи міцність на  $15\text{...}35\%$  і знижуючи усадочні деформації на  $15\text{...}20\%$ . Окрім комплексної віброактивації сумішей, для зниження водотвердого відношення застосовують тривале перемішування і вводять пластифікуючі ПАР.

Теплову обробку ніздрюватих бетонів на шлакових в'язучих здійснюють у пропарювальних камерах при атмосферному тиску при  $70\text{...}100^0 \text{ С}$ , в автоклавах при тиску  $0,9\text{...}1,6 \text{ МПа}$  і температурі  $175\text{...}200^0 \text{ С}$  і за допомогою електричного струму – контактним методом або інфрачервоними променями. Більш високі показники властивостей бетонів досягаються при автоклавній обробці.

Трещиностійкість і несуча здатність конструкцій із ніздрюватих бетонів залежать від величини усадочних деформацій. Усадка автоклавних ніздрюватих бетонів на основі шлакових матеріалів складає  $0,45\text{...}0,7 \text{ мм/м}$ , безавтоклавних –  $2 \text{ мм/м}$  і більше. Деформації набухання досягають  $0,4\text{...}1,6 \text{ мм/м}$ . Для зниження деформацій усадки і набухання у ніздрюваті суміші



водять структуроутворюючі компоненти у вигляді крупних заповнювачів, таких як шлакова пемза, доменний гранульований шлак та ін. Наприклад, заміна 20...25% об'єму кремнеземистого компоненту крупним пористим заповнювачем зменшує усадочні деформації ніздрюватих бетонів на 50...70%.

Конструкції із ніздрюватих бетонів мають високі техніко-економічні показники. Так, стіни із газобетонних панелей в 1,3...2 рази тонші стін із керамзитобетону при більш низькій вартості. Питомі капіталовкладення у виробництво конструкцій із ніздрюватого шлакобетону на 30...40% нижчі, ніж у виробництво аналогічних конструкцій із інших видів бетону.

**Легкі і дрібнозернисті шлакові бетони.** Шлакові в'язучі і заповнювачі широко використовують для виробництва легких бетонів із середньою густиною 1200...1600 кг/м<sup>3</sup> і міцністю при стиску 5...25 МПа. Для *легких шлакових бетонів* характерні загальні властивості, притаманні легким бетонам, такі як максимальна міцність при витраті води, що забезпечує мінімальний вихід бетонної суміші, а також при використанні фракціонованих пористих заповнювачів; зростання міцності із збільшенням витрати в'язучого до певної межі та ін. Особливостями легких шлакових бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих є підвищена деформативність і дещо менше зчеплення із арматурою, ніж у бетонів на портландцементі.

Легкими заповнювачами шлакових бетонів звичайно є: шлакова пемза із насипною густиною  $\rho_0=500\text{...}800$  кг/м<sup>3</sup>, гранульований доменний шлак ( $\rho_0=700\text{...}1000$ ), доменні поризовані відвальні шлаки ( $\rho_0=800\text{...}1000$ ). Середня густина легких бетонів коливається в залежності від марки і виду заповнювачів.

В табл. 1.3 наведені дані, які характеризують середню густина легких шлакових бетонів, т/м<sup>3</sup>, на різних заповнювачах.

Структури шлакової пемзи і гранульованого доменного шлаку характеризуються переважним вмістом скловидної фази, що пояснює меншу теплопровідність шлакових бетонів, ніж легких бетонів, які мають однакову середню густина на заповнювачах кристалічної будови (наприклад, керамзиті, аглопориті та ін.).

Таблиця 1.3

## Середня густина легких бетонів на різних шлакових заповнювачах

Міцність на стиск бетону, МПа	Середня густина бетонів на пористих заповнювачах, т/м <sup>3</sup>		
	шлакова пемза	гранульований доменний шлак	доменні відвальні шлаки
1,5	0,9...1,3	1,3...1,6	1,1...1,35
3,5	1,1...1,4	1,5...1,7	1,35...1,55
5	1,15...1,45	1,55...1,8	1,5...1,75
7,5	1,2...1,52	1,6...1,9	1,55...1,8
10	1,35...1,6	1,6...1,9	1,6...1,9

Легкі бетони на шлаковій пемзі відрізняються порівняно високою міцністю на осьовий розтяг, подібно бетонам на природних заповнювачах вулканічного походження, мають підвищений модуль пружності. У порівнянні із іншими видами легких бетонів шлакопемзобетон відрізняється максимальною граничною розтяжністю, що підвищує тріщиностійкість конструкцій. Шлакопемзобетони мають високу морозостійкість, що зумовлено особливостями структури шлакової пемзи, яка сприяє різкому зниженню водоцементного відношення бетонної суміші із-за швидкого поглинання заповнювачем води замішування і відповідно утворення низької капілярної пористості цементного каменю. Підвищеній морозостійкості шлакопемзобетону сприяють деформативність заповнювача, знижуючого значну частину виникаючого внутрішнього тиску, і міцна контактна зона шлакопемзового щебеню із матрицею. Можливе одержання конструкційного шлакопемзобетону з морозостійкістю до 600 циклів і більше. Щільний і поризований шлакопемзобетони використовують у виробництві стінових панелей, інших огорожуючих і несучих конструкцій.

У будівництві накопичено позитивний досвід використання важких і легких дрібнозернистих шлакових бетонів. Як в'язучі для них використовують безклінкерні шлакові цементі і шлакопортландцемент, а як заповнювачі – шлаковий пісок і гранульований шлак.

За даними О.В. Волженського, міцність при стиску *дрібнозернистих бетонів* на безклінкерних шлакових в'язучих складає 10...40 МПа. Вона залежить від таких факторів: активності в'язучих, виду використовуваного шлаку, складу бетону, зернового складу піску, умов ущільнення бетонної суміші, температури і тривалості тепловологісної обробки та ін. Активність шлакових в'язучих різко зростає із збільшенням тонкості подрібнення, а також поєднанні високої питомої поверхні та інтенсивних способів ущільнення суміші, наприклад, пресування, вібрування із привантаженням та ін. Використання подрібнених крупних шлакових пісків, які мають високорозвинену активну поверхню, забезпечує оптимальне зчеплення частинок заповнювача із цементним каменем. Міцність бетонів з їх застосуванням зростає на 40...60% у порівнянні із міцністю бетонів на звичайних дрібних пісках.

При виборі складу дрібнозернистих шлакових бетонів важливо підібрати оптимальний водовміст бетонної суміші для досягнення високої легкоукладальності і повноти фізико-хімічних процесів, що протікають при тепловологісній обробці.

При використанні безклінкерних шлакових в'язучих найкращі фізико-механічні властивості забезпечуються при автоклавній обробці дрібнозернистих бетонів під тиском 0,9...1,6 МПа. При тиску 0,9 МПа оптимальна тривалість запарювання складає 6...8 год, а з підвищенням тиску вона скорочується.

Характерними особливостями дрібнозернистих бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих є порівняно висока міцність при осьовому розтягу ( $0,09...0,12 R_{ct}$ ) і розтягу при згині ( $0,15...0,3 R_{ct}$ ); більша деформативність, ніж у звичайних важких бетонах. Сила зчеплення із арматурою дрібнозернистих шлакових бетонів в залежності від їх міцності на стиск складає 2...5 МПа, при цьому відношення міцності зчеплення арматури до границі міцності при стиску у пропарених бетонів більша ніж у бетонів автоклавного твердіння.

Коефіцієнт розм'якшення дрібнозернистих бетонів на шлакових і зольних в'язучих коливається в широких межах – від 0,5 до 0,9. Найбільш низький коефіцієнт розм'якшення

мають автоклавні бетони на в'язучих із високим вмістом вапна (20% і більше). Бетони на безклінкерних в'язучих витримують, як правило, не менше 35...50 циклів заморожування і відтавання. Морозостійкість автоклавних бетонів вища ніж пропарених, вона зростає також із збільшенням витрати в'язучих на 1 м<sup>3</sup> суміші.

На шлакових і зольних безклінкерних в'язучих при тепловологісній обробці у пропарювальних камерах і автоклавах можна поряд із дрібнозернистими одержувати важкі бетони із крупним заповнювачем з міцністю при стиску від 10 до 50 МПа.

Заміна у важких бетонах крупного заповнювача із щільних гірських порід шлаковим щебенем, одержаним подрібненням щільних металургійних шлаків, практично не знижує, а іноді підвищує міцність бетону за рахунок їх більш розвиненої і активної поверхні. Бетони на шлаковому щебеню мають також більш високу міцність при розтягу і згині, ніж на гранітному.

### **1.3. Шлаколужні бетони**

В групу шлаколужних входять бетони, об'єднуючою ознакою яких є використання шлаколужних в'язучих матеріалів. Основи теорії і технології шлаколужних бетонів розроблені в Київському національному університеті будівництва і архітектури В.Д. Глуховським і успішно розвиваються П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьовою, Р.Ф. Руновою, В.І. Гоцем та ін. До шлаколужних бетонів прийнятна загальна класифікація бетонів – за структурою і густиною, видом і крупністю заповнювачів, умовами твердіння, призначенням і найбільш характерними властивостями.

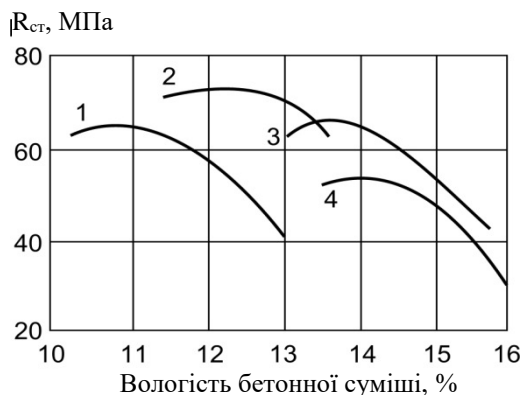
Орієнтовний склад важких бетонів, %: мелений гранульований шлак – 15...30; лужний компонент – 0,5...1,5; заповнювачі – 70...85.

Окрім традиційних заповнювачів (щебеню, гравію, піску) в шлаколужних бетонах можуть бути використані більшість дисперсних природних матеріалів і супутні продукти різних галузей промисловості.

Із природних матеріалів використовують більшість місцевих ґрунтів і рихлі гірські породи, такі як дрібні піски, супіски, гравійно-піщані і глино-гравійні суміші, які із-за високої дисперсності і забруднення непридатні для приготування цементних бетонів. Вміст глинистих частинок може досягати 5%, а пилевидних – 20%. Недопустиме використання заповнювачів, які містять зерна гіпсу і ангідриту.

Для приготування важких і легких шлаколузних бетонів із промислових відходів можна використовувати різні шлаки, золи і золошлакові суміші ТЕС, горілі породи, відходи камнеподріблення і камнепиляння, у тому числі вапнякові; дисперсні органічні відходи рослинного походження та ін.

Використання дисперсних заповнювачів із підвищеним вмістом пилевидних і глинистих домішок не погіршує суттєво фізико-механічні властивості шлаколузних бетонів (рис. 1.9). Це пояснюється їх хімічною взаємодією із лужним замішувачем бетонів із утворенням додаткових цементуючих новоутворювань – лужних гідроалюмосилікатів (аналогів природних мінералів – анальциму  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ , мусковіту  $R_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot nH_2O$ , натроліту  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$  та ін.).



**Рис. 1.9.** Залежність міцності на стиск шлаколузного бетону від вологості суміші і масової частки глинистих частинок в заповнювачі: 1 – 1,2 %; 2 – 5,2 %; 3 – 6,4 %; 4 – 8,8 % (за даними Ж.В. Скурчинської)

В природних умовах утворення вказаних мінералів, що відносяться в основному до групи *цеолітів*, відбувається повільно, воно істотно прискорюється при пропарюванні і автоклавуванні, а також при попередньому випалі. Останній аморфізує глинисту речовину, приводить до переходу глинистих мінералів у метакаолін, який має високу реакційну здатність. Позитивний вплив глинистих мінералів, що містяться у заповнювачі, на міцність та інші властивості шлаколузних бетонів спостерігається при мольному співвідношенні  $R_2O/Al_2O_3 < 0,5$ .

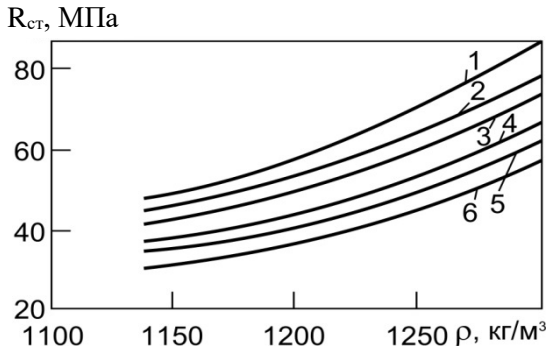
Для шлаколузних бетонів характерне утворення щільної і міцної контактної зони в'язуче-заповнювач з лужних і лужно-лузкоземельних гідроалюмосилікатів. За даними П.В. Кривенко і К.К. Пушкарьової ступінь взаємного впливу в системі "заповнювач-в'язуче" зменшується в ряду: кварцевий пісок > гранульований шлак > аглопорит > залізисті алеврити і аргіліти > відвальний шлак > керамзит > глинисті сланці і аргіліти > пісковик.

Бетонні суміші на шлаколузних в'язучих мають більш високий коефіцієнт тискотропного розрідження, що слід враховувати при їх вібраційному ущільненні і формуванні виробів.

Фізико-механічні властивості шлаколузних бетонів можна змінювати в широких межах, підбираючи вихідні матеріали, варіюючи склад бетонної суміші (рис. 1.10, 1.11) і застосовуючи різні технологічні прийоми. Показники більшості властивостей цього виду бетонів наближаються до показників цементних бетонів, а у ряді випадків вони можуть бути істотно вищими.

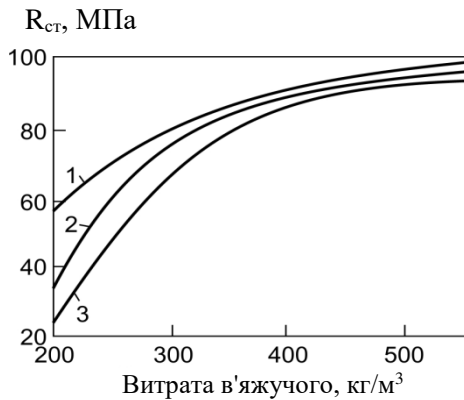
*Міцність* шлаколузних бетонів може досягати значень вищих за 100 МПа. Найбільш висока міцність забезпечується при використанні в якості лужного компоненту розчинів силікату натрію: мета- і дисилікату. Підвищення модулю силікату натрію (розчинного скла) і зниження густини розчину різко зменшує міцність (рис.1.12). В табл. 1.4 приведено дані В.Д. Глуховського і В.А. Пахомова які ілюструють вплив природи лужного компоненту на міцність піщаного бетону

складу 1:3 (пісок із  $M_k=0,9$ ).



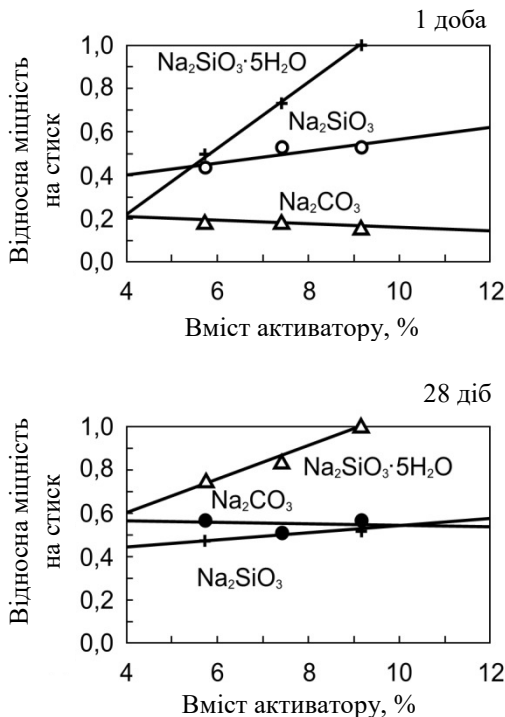
**Рис. 1.10.** Зміна міцності шлаколужного бетону нормального твердіння на основі запорізького шлаку з добавкою 1% клінкера в залежності від густини розчину дисилікату натрію і витрати шлаку (за даними П.В. Кривенка):

1 - 6 – відповідно 550, 450, 425, 350, 300 і 250 кг



**Рис. 1.11.** Залежність міцності шлаколужного бетону (лужний компонент  $\text{Na}_2\text{O} \times 1,5\text{SiO}_2$ ) від витрати шлаколужного в'язучого на  $1 \text{ м}^3$  бетонної суміші і виду заповнювача (за даними В.Д. Глуховського):

1 – щєбінь гранітний, пісок  $M_{кр}=1,2$ ; 2 – супісь легка;  
3 – пісок  $M_{кр}=1,2$



**Рис.1.12.** Відносна міцність лужного шлакового в'язучого в залежності від виду і вмісту активатора (дані І. Блакмеєра)

Найбільшою міцністю відрізняється бетон на основі основних і нейтральних шлаків в умовах тепловологісної обробки. Міцність бетонів на кислих шлаках особливо при твердінні в нормальних умовах знижується. Збільшення витрати шлаку від 300 до 600 кг/м<sup>3</sup> приводить до збільшення міцності бетону, особливо при твердінні в нормальних повітряно-вологих умовах.

При постійній густині лужного розчину збільшення розчинно-шлакового відношення (Р/Ш) зменшує міцність, проте менш істотно, ніж водоцементне відношення для портландцементних бетонів. При цьому інтенсивність зниження



міцності при збільшенні Р/Ш залежить від виду лужного компоненту і зростає в ряду: метасилікат натрію → дисилікат натрію → содолужний плав → кальцинована сода.

Таблиця 1.4  
Залежність міцності шлаколужного бетону від природи лужного компоненту

Шлак	Вид та густина замішувача, г/см <sup>3</sup>	Вологість суміші, %	Границя міцності на стиск, МПа
Череповецький	Na <sub>2</sub> O-1,5SiO <sub>2</sub> ρ=1,3	8	110
		9	101
		10	104
		11	99
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ρ=1,15	8	26
		9	28
		10	36
		11	42,5
Криво-різький	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ρ=1,15	10	50
		11	56

Для шлаколужних бетонів значно інтенсивніше, ніж для цементних, зростає міцність при тепловологісній обробці. Якщо при стандартних режимах міцність цементних бетонів досягає 70%, то для шлаколужних до 130% марочної міцності. Після тепловологісної обробки при послідовному твердінні в нормальних умовах зростання міцності бетону різко сповільнюється.

Для стабілізації міцнісних характеристик шлаколужних бетонів у ранні строки доцільно введення добавок портландцементу 1...5%, що сприяє утворенню низькоосновних гідросилікатів. У більш пізні строки позитивний ефект дають добавки цеолітів, які сприяють синтезу лужних гідросилікатів.

Композиції вихідних матеріалів, які розвивають високу міцність, часто характеризуються надмірно короткими строками тужавіння, що заважає їхньому практичному використанню. Для сповільнення строків тужавіння і підвищення технологічності шлаколузних бетонних сумішей вводять добавки, що зв'язують іони  $\text{Ca}^{2+}$  і стійкі у лужному середовищі (наприклад 1,5% оксалату від маси шлаку). Вводять також у розчин лужного замішувача добавки-антикоагулянти (лужні ортофосфати та ін.).

При нормальних умовах твердіння і тривалому водонасиченні шлаколузний бетон характеризується більшою інтенсивністю набору міцності на згин у порівнянні з цементним. В повітряно-сухих умовах для шлаколузних, як і інших шлакових бетонів в тривалі строки твердіння можливе зниження міцності. Відмічені зниження міцності при згині в 360 діб 30...40%, міцності при стиску 5...12%.

Закон (правило) водоцементного відношення, який визначає міцність бетонів, справедливий в цілому і для шлаколузних бетонів. Г.В. Пухальський і Т.В. Носенко запропонували для шлаколузних бетонів залежності міцності від водов'язучого відношення  $V/V'_{\text{яж}}$  і активності в'язучого  $R_{V'_{\text{яж}}}$  при твердінні бетонів в нормальних умовах:

$$R_{\sigma} = 0,35 R_{B'_{\text{яж}}} \left( \frac{B'_{\text{яж}}}{B} - 0,55 \right), \quad (1.6)$$

в умовах тепловологісної обробки ( $t=85\dots90^{\circ}\text{C}$ ):

$$R_{\sigma} = 0,35 R_{B'_{\text{яж}}} \left( \frac{B'_{\text{яж}}}{B} - 0,73 \right). \quad (1.7)$$

Власні деформації шлаколузних бетонів можна співставити із деформаціями цементних бетонів. На величину усадки впливає вид лужного компоненту. При використанні, наприклад, метасилікату натрію, усадка бетону дещо вища ніж соди, хоча "затухання" усадки швидше настає в першому

випадку. Зниження усадки бетону спостерігається при введенні добавки портландцементного клінкеру.

*Модуль пружності* шлаколуужних бетонів інтенсивно зростає в перші 28 діб, а потім стабілізується і змінюється незначно. Для бетонів цього виду характерна більш висока повзучість, зумовлена більшою кількістю гелевидної фази в продуктах гідратації. Разом із тим, для бетонів оптимального складу міра повзучості знаходиться в межах нормативних значень повзучості портландцементного бетону.

Шлаколуужні бетони достатньо стійкі до впливу зовнішніх факторів. При перемінному зволоженні і висушуванні міцність на стиск бетонів змінюється незначно. В більшій мірі після багатоциклового зволоження і висушування спостерігається зниження міцності при згині характерне і для цементних бетонів.

*Морозостійкість* шлаколуужних бетонів змінюється в межах 300...1300 циклів і більше. Вона зростає при збільшенні густини розчину луужного компоненту, використанні жорстких бетонних сумішей, твердінні бетону в нормальних умовах, використанні заповнювачів оптимального гранулометричного складу. Найменш стійкий бетон на кислому шлаку. Висока морозостійкість шлаколуужних бетонів зумовлена особливостями їх структури – меншою загальною пористістю, підвищеним вмістом дрібних замкнутих пор, високою щільністю і міцністю контактної зони. Ці особливості порової структури шлаколуужних бетонів, підвищена водоутримуюча здатність і седиментаційна стійкість бетонних сумішей визначають низьку *водопроникність* бетонів. Використання в якості замішувачів бетону силікатів натрію сприяє підвищенню кількості гелевидної фази в продуктах твердіння і підвищенню водонепроникності бетонів. При зміні витрати шлаку від 15 до 30% і водов'язучого відношення від 0,6 до 0,33 за даними В.П.Ільїна тиск, при якому спостерігається фільтрація, зростає від 0,4 до 3,4 МПа, коефіцієнт фільтрації зменшується від  $1,3 \cdot 10^{-6}$  до  $0,4 \cdot 10^{-11}$  см/с.

Шлаколуужні бетони відрізняються високою стійкістю у розчинах сульфату натрію, хлориду і нітрату магнію. Більш

агресивними є солі, що взаємодіють із продуктами твердіння шлаколужного в'язучого з утворенням двоводного гіпсу – сульфату магнію, алюмінію, цинку та ін. Стійкість бетонів у розчинах сульфатів зростає в ряду катіонів  $Mg^{2+} < NH_4^+ < Al^{3+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Na^+$ . По відношенню до сульфатів найбільш високу корозійну стійкість мають бетони, замішані розчинами силікатів натрію із підвищеним молярним відношенням  $SiO_2/Na_2O$ .

При нагріванні шлаколужного каменю процеси дегідратації лужних гідроалюмосилікатів протікають плавно без порушень його структури. При цьому гідроалюмосилікати переходять в достатньо стійкі мінерали польвошпатного типу. При температурі  $800...900^0$  С у шлаколужному камені утворюються  $5...10\%$  за масою евтектичних розплавів, з яких кристалізуються новоутворення, що забезпечують самоармування структури. На основі шлаколужних в'язучих, модифікованих введенням шамоту, із використанням шлакопемзових і шамотних заповнювачів можна одержати бетони із міцністю  $15...40$  МПа і температурою використання  $1000...1100^0$  С.

Здатність шлаколужних в'язучих до пасивації сталевій арматури дозволяє виготовляти армовані бетони на їх основі високої довговічності.

На сьогодні накопичено великий позитивний досвід використання шлаколужних бетонів у будівництві. На їх основі показана ефективність виготовлення конструкцій широкої номенклатури, призначених для експлуатації в різних, у тому числі і в важких умовах.

#### 1.4. Гіпсобетони

До гіпсових відносять бетони, виготовлені з використанням гіпсових в'язучих. З гіпсобетонів виготовляють стінові камені, блоки, панелі, призначені, в основному, для влаштування внутрішніх стін і перегородок. Область застосування таких бетонів обмежена, головним чином, через їхню недостатню водостійкість. Номенклатура виробів з

гіпсобетону значно розширюється за рахунок використання в якості в'язучих композицій, які містять портландцемент та гідравлічно активні добавки. Вироби на основі таких змішаних в'язучих можуть застосовуватися також для панелей несучих стін, санітарно-технічних кабін, крупнорозмірних блоків, безнапірних труб і ін.

При одержанні гіпсобетонів можуть бути використані практично всі різновиди в'язучих на основі сульфату кальцію. Найбільш широке застосування знаходить *будівельний гіпс*, що представляє собою переважно  $\beta$ -напівводний сульфат кальцію.

Поряд з природною сировиною – гіпсовим каменем, потужним джерелом для виробництва гіпсових в'язучих є гіпсовмісні відходи промисловості.

Технології переробки гіпсовмісних відходів у гіпсові в'язучі враховують характерні для відходів підвищену вологість і дисперсність, наявність домішок, що негативно впливають на якісні характеристики в'язучих.

З багаточисельних гіпсовмісних відходів найбільше промислове значення як сировина для виробництва гіпсових в'язучих має *фосфогіпс* – відхід сірчанокислої переробки апатитів або фосфоритів у фосфорну кислоту або концентровані фосфорні добрива. На 1 т екстракційної фосфорної кислоти (у перерахунку на 100%  $H_3PO_4$ ) утворюється 3,6...6,2 т фосфогіпсу у перерахунку на суху речовину.

На даний час розроблений і випробуваний у виробничих умовах ряд технологій отримання гіпсових в'язучих з фосфогіпсу.

Основні методи підготовки фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих можна розділити на 4 групи:

1. промивання фосфогіпсу водою;
2. промивання у поєднанні з нейтралізацією і осадженням домішок у водній суспензії;
3. метод термічного розкладання домішок;
4. введення нейтралізуючих, мінералізуючих і регулюючих кристалізацію добавок перед випалюванням і після нього.

На основі фосфогіпсу можливе отримання як високоміцного, так і будівельного гіпсу, що відрізняються

водопотребою і відповідно міцністю, яка досягається вже через 1,5 год після замішування.

Головна перевага в'язучих на основі напівводного гіпсу, яка дозволяє організувати виробництво виробів за конвеєрною схемою без витримування у формах і значних витрат тепла, – їхня здатність тужавіти і набирати міцність протягом короткого часу. У разі потреби терміни тужавлення гіпсових в'язучих при виготовленні бетонних виробів можна регулювати за допомогою уповільнювачів різного типу в значних межах (від 10-20 хв до 2-3 годин). Твердіння гіпсобетону на будівельному гіпсі протягом 1...2 год дозволяє забезпечити 35-40% від кінцевої міцності, яка досягається в нормальних умовах через 5-7 діб. Застосування сушіння прискорює набір кінцевої міцності до 6-10 годин. Завдяки такій швидкості твердіння готові вироби можуть витягатися з форм через 20-40 хв.

Серйозними недоліками виробів на основі будівельного гіпсу є низька водостійкість ( $K_p=0,3-0,45$ ), усадка і підвищена повзучість (особливо у вологих умовах).

Одержання гіпсобетонів з більш високою міцністю і водостійкістю можливе при застосуванні високоміцного гіпсу, естрих-гіпсу, ангідритових в'язучих. Найбільш перспективні для одержання гіпсобетонів, здатних твердіти як в повітряно-сухих, так і повітряно-вологих умовах, *гіпсоцементнопоцоланові* (ГЦПВ) і *гіпсоцементношлакові* (ГЦШВ) в'язучі.

Ефект зниження швидкості реакції напівводного гіпсу з водою можна досягти за рахунок зменшення концентрації в розчині найбільш активних в хімічному відношенні складових і, у тому числі, двоводного гіпсу, який є сильним каталізатором, утворюючим центри кристалізації новоутворень в насиченому розчині сульфату кальцію. Практично знизити концентрацію двогідрату в гіпсовому розчині можна зменшенням питомої поверхні в'язучого, тобто використанням гіпсу більш грубого помелу. З цією ж метою ефективно підвищувати температуру в'язучого тіста до 70-90 С: з розчину, насиченого напівгидратом і пересиченого стосовно двогідрату, при зазначених температурах кристалізації новоутворень відбуватися не буде, а

при наступному зниженні температури суміш твердне без зниження міцності.

Наявність в будівельному гіпсі домішок розчинного ангідриду визначає його здатність збільшуватися в об'ємі в початковий період твердіння під дією теплоти, яка виділяється в результаті екзотермічної реакції гідратації. Це негативно впливає на адгезію в'язучого до заповнювача, і сприяє, за деякими даними, відшаруванню затверділого гіпсового каменю від поверхні заповнювача. З цієї причини для забезпечення поліпшеної структури гіпсобетону перевага віддається заповнювачеві із шорсткуватою або дрібнопористою поверхнею, коли послаблення контакту на поверхні розділу частково компенсується защемленням гіпсової матриці в порах.

В гіпсобетонах застосовують *заповнювачі* неорганічного і органічного походження. Для одержання конструкційних гіпсобетонних виробів більш доцільно використовувати мінеральні заповнювачі, тому що органічні не здатні створювати досить жорсткий каркас для сприйняття усадочних напружень при висиханні виробів.

Поширені гіпсобетони на легких пористих заповнювачах (природних або штучних). Як природні заповнювачі застосовують пемзу, туфи, горілі породи, вапняк-черепашник, зі штучних найбільш розповсюдженими є гранульовані доменні, а також паливні шлаки, використовують також керамзит, аглопорит і ін.

При використанні паливних шлаків шкідливий вплив на якість гіпсобетону чинить наявність у складі заповнювача домішок незгорілого палива (вугілля). Ці домішки сприяють прискоренню тужавлення, при зволоженні збільшуються в об'ємі, утворюють висоли на поверхні виробів, а також знижують адгезію в'язучого. Основна частина незгорілих часток являє собою дрібну фракцію (<2,5 мм), тому їх доцільно відсіювати, зростання міцності при цьому складає 15-25%.

Як дрібний заповнювач гіпсобетонів може застосовуватися гірський або дроблений пісок, що має шорсткувату поверхню і кутасті зерна. Використання річкового кварцевого піску менш ефективно через окатану форму, яка

погіршує зчеплення з гіпсовою матрицею. Важкі гіпсобетони виготовляються з застосуванням крупного заповнювача: гранітного, вапнякового, ангідритового щебеню. Адгезія заповнювачів, кристалічно близьких до гіпсу (вапняк, ангідрит), значно вища, ніж інших, що відбивається на механічних властивостях матеріалу.

Гіпсобетони на органічних заповнювачах широко використовуються для зведення низькоповерхових будинків. Як заповнювачі використовуються макулатура, деревна фібра, льняна костриця й ін. Найбільше поширення одержали гіпсобетони на деревній тирсі і стружці.

За умови застосування в'язучого одного виду і активності, а також заповнювачів визначеної якості, *міцність гіпсових бетонів* визначається водогіпсовим (або гіпсоводним) відношенням. Для проектування складу гіпсового бетону із заданою міцністю використовують формулу Г.Г. Буличова:

$$R_{\sigma} = K \cdot R_{\sigma} \cdot \left( \frac{\frac{G}{B} \alpha - 0,5}{\frac{G'}{B'} - 0,5} \right), \quad (1.8)$$

де  $R_{\sigma}$  – активність в'язучого, МПа;

$\frac{G'}{B'}$  – водопотреба в'язучого (гіпсоводне відношення тіста нормальної густоти);

$\frac{G}{B}$  – гіпсоводне відношення проектованого бетону;

$K$  – коефіцієнт, який враховує розмір зразків і вид використаного заповнювача (значення коефіцієнта  $K$  вибирається за табл.1.5);

$\alpha$  – коефіцієнт, який характеризує крупність помелу будівельного гіпсу.

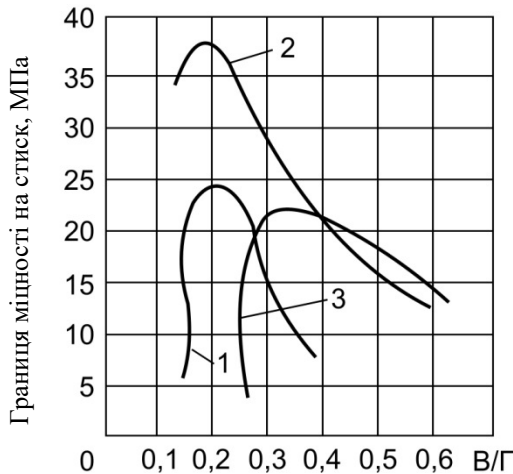


Таблиця 1.5

Довжина ребра кубічного зразка, см	Значення коефіцієнта К	
	Вид заповнювача	
	важкий	легкий
7,07	1,0	0,70
10,0	0,9	0,65
15,0	0,8	0,55
20,0	0,75	0,50

**Примітка:** при застосуванні деревної тирси  $K=0,5$ .

За даними О.В. Волженського та А.В. Ферронської характер залежності міцності гіпсобетону від В/Г аналогічний залежності міцності цементних бетонів від В/Ц (рис. 1.13). Крива  $R_6=f(V/G)$  має дві гілки, з яких ліва характеризує бетони з порами, заповненими повітрям, а права – водою.



**Рис.1.13.** Вплив водогіпсового відношення на міцність гіпсу:  
1, 3 – β-напівводний гіпс; 2 – α - напівводний гіпс

Міцність бетонів при стиску на основі ГЦПВ і ГЦШВ в залежності від в'яжучевого відношення в загальному

випадку описується формулою Боломея, коефіцієнти в якій залежать від якості використаних матеріалів.

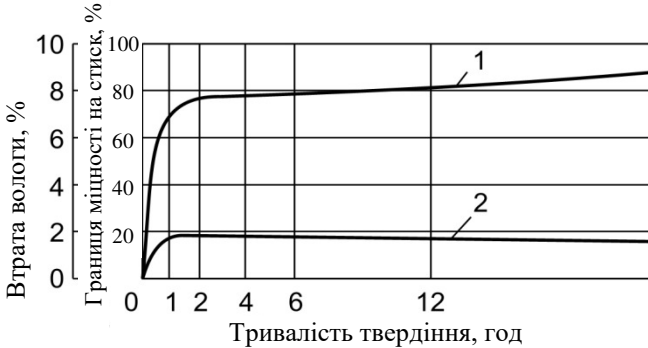
Порівняно низькі значення міцності гіпсобетонів здебільшого обумовлені високою водопотребою в'язучих (для будівельного гіпсу 50-70%, високоміцного – 30-40%), враховуючи, що для гідратації напівводного гіпсу теоретично необхідно лише 18,6% води. В результаті твердіння утворюється структура, яка має значну пористість (40-60% і більше). Збільшення водогіпсового відношення разом зі зростанням пористості і зниженням міцності бетонних виробів вимагає підвищених витрат тепла на сушіння виробів.

Водогіпсове відношення залежить від виду гіпсового в'язучого, температури води замішування, а також методу формування виробів. Для литих гіпсобетонних сумішей необхідне В/Г складає 0,55-0,75, відповідно витрата в'язучого знаходиться в межах 800-1000 кг/м<sup>3</sup>. Ефективним для гіпсобетонів є використання жорстких сумішей, ущільнених вібруванням або поєднанням вібрування з прокатом, пресуванням, штампуванням. Такі гіпсобетонні суміші одержують при В/Г=0,4-0,5, при цьому витрата в'язучого складає 400-450 кг/м<sup>3</sup>.

При використанні пластифікуючих добавок гідрофілізуючої дії – ЛСТ, УПБ та ін. водопотреба гіпсобетонної суміші знижується на 10-15%, а суперпластифікаторів С-3, 10-03 і ін. – на 15-25%. Застосування гідрофобно-пластифікуючих добавок (окислений петролатум, суміш пастоподібних і твердих фракцій синтетичних жирних кислот) дозволяє знизити витрату води на 27-38%, що значно зменшує вологість гіпсобетонів і підвищує їхню міцність.

Інтенсивність твердіння гіпсобетонів залежить, в основному, від швидкості твердіння в'язучого, вона визначається також вологістю навколишнього середовища та інтенсивністю вологовіддачі. При нормальних умовах наростання міцності найбільш інтенсивно відбувається в початковий період (1-1,5 год від моменту замішування), протягом якого вироби набирають до 35-40% кінцевої міцності; за наступні 20-24 год міцність підвищується незначно,

збільшення міцності до 60% відбувається після досягнення вологості 2...3% (рис. 1.14). Максимальна міцність гіпсобетонів спостерігається при досягненні повітряно-сухого стану.



**Рис. 1.14.** Зміна міцності гіпсобетону в залежності від його вологості та тривалості твердіння:  
1, 2 – за даними різних авторів

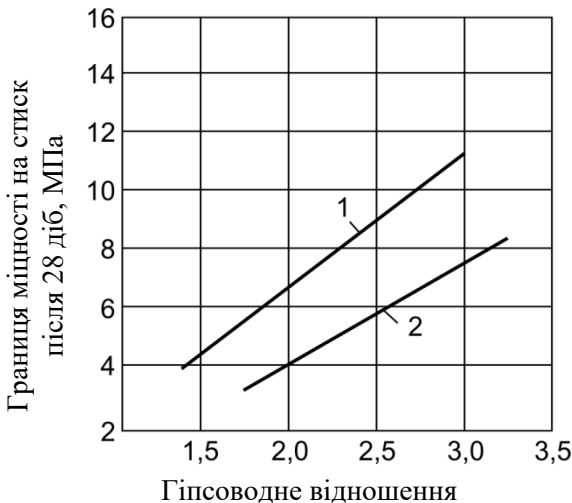
Після проходження реакції гідратації напівгідрату і кристалізації дигідрату гіпсові і гіпсобетонні вироби включають кристалічний каркас з новоутворень і мають значну пористість. Пори заповнені водним розчином сульфату кальцію. При сушінні з розчину виділяються дрібні кристали гіпсу, які осаджуються в першу чергу на точках дотику окремих кристалів раніше утвореного двоводного гіпсу, зрощуючи їх в щільну каменеподібну масу. Цей процес триває до повного випарування з бетону надлишкової води.

Таким чином, на першій стадії міцність бетону обумовлена механічним зчепленням хаотично розташованих кристалів дигідрату, а на другий – випаруванням надлишкової води і зміцненням раніше утвореної структури.

На основі будівельного гіпсу зазвичай одержують бетони з міцністю 5-10 МПа. Використання високоміцного гіпсу, ангідритового в'язучого і естрих-гіпсу дозволяє підвищити міцність до 20 МПа. Міцність бетонів при використанні

змішаних ГЦП і ГЦШВ в'яжучих на основі будівельного гіпсу – 7,5-20 МПа, на основі високоміцного гіпсу – 15-40 МПа.

Значний вплив на міцність гіпсобетонів чинять якість і природа заповнювачів. Так, при збільшенні крупності піску можливе підвищення міцності бетону на 20-30%. Збільшення міцності спостерігається при заміні гравію і кварцевого піску заповнювачами, що мають більш шорсткувату і пористу поверхню – гранітним, вапняковим, доломітовим, ангідритовим щебенем або цегельним дрібняком (рис. 1.15). Використання легких заповнювачів дозволяє одержувати швидкотверднучі бетони з міцністю 3-12 МПа, при застосуванні ГЦПВ і ГЦШВ – до 15 МПа і вище. З легких заповнювачів найбільш ефективний в гіпсобетоні керамзитовий гравій, використання паливних і доменних шлаків призводить до зниження міцності в 1,5-2 рази. При використанні в якості заповнювачів гіпсобетонів (особливо на ГЦПВ) безвипалювального зольного гравію міцність при стиску складає 7,5-10 МПа.



**Рис. 1.15.** Залежність міцності бетону з естрих-гіпсу від гіпсоводного відношення:  
1 – на гранітному щебені і піску; 2 – на цегляному щебені

Гіпсобетони на легких заповнювачах характеризуються середньою густиною від 1200 до 1700 кг/м<sup>3</sup>, при використанні перліту густина значно нижче – 400...650кг/м<sup>3</sup>. В залежності від застосовуваної сировини гіпсобетони на органічних заповнювачах мають середню густину від 400...500 до 1100...1300кг/м<sup>3</sup>. Міцність таких матеріалів 2,5-7,5МПа при використанні будівельного гіпсу й ангідритового в'язучого і 3,5-10 МПа – на основі ГЦПВ.

Міцність і густина *піно-* і *газогіпсу* знаходяться в лінійній залежності між собою, збільшити міцність ніздрюватих гіпсобетонів без зміни середньої густини можна тільки за рахунок підвищення активності в'язучого (рис. 1.16). Значний вплив на міцність ніздрюватого бетону здійснює вміст води в суміші, одержання газо- і піногіпсових виробів заданої густини і максимально можливої міцності вимагає підбору оптимального В/Г. Такі вироби характеризуються швидким набором міцності, що в ряді випадків дозволяє виключити з технологічного процесу теплову обробку.



**Рис. 1.16.** Залежність міцності газобетону від активності в'язучого:

- 1 – активність гіпсу 13 МПа; 2 – те ж, 10,4 МПа;
- 3 – те ж, 8 МПа (за даними Б.Є. Єжова); 4 – ГЦПВ в'язуче складу 60:20:20 (гіпс:цемент:добавка); 5 – те ж, складу 50:30:20 (за даними А.В. Ферронської)

Ніздрюваті бетони на основі ГЦПВ за першу добу твердіння набирають 35-45% 28-добової міцності. Швидке твердіння в початковий період відбувається завдяки твердінню гіпсової складової, при подальшому твердінні набір міцності обумовлений цементом і гідравлічно активною добавкою. Значне прискорення твердіння ніздрюватих бетонів на ГЦПВ досягається в результаті застосування тепловологісної обробки при температурі 70-75<sup>0</sup> С. В цьому випадку після пропарювання виробу набирають 70-90% міцності в віці 28 діб при нормальних умовах, причому по досягненню марочного віку міцність пропарених бетонів на 15-25% вище.

*Коефіцієнт розм'якшення* гіпсобетонних виробів на будівельному і високоміцному гіпсі знаходиться в межах 0,3...0,45 і практично не залежить від виду заповнювача. Збільшення кількості заповнювача приводить, в основному, до зниження водостійкості виробів.

Низька водостійкість гіпсу визначається комплексною дією декількох факторів. Одним з них є відносно висока розчинність сульфату кальцію в воді. Проникаючи в пори виробів при гігроскопічному, конденсаційному або капілярному зволоженні, вода розчиняє гіпс, порушуючи зв'язок між окремими елементами кристалічного зростка. За П.О.Рєбіндером, низька водостійкість гіпсу обумовлена розклинюючою дією водних плівок, які адсорбуються на поверхні кристалів, а також проникають в мікрощілини між ними. Однак, головною причиною, яка обумовлює можливість проходження цих процесів і зниження міцності гіпсобетонів, є їхня макропориста структура (близько 80% пор розміром більше 0,1 мкм).

Використання ангідритових в'язучих і естрих-гіпсу в гіпсобетонних виробках дозволяє збільшити коефіцієнт розм'якшення до 0,5. Найбільше значення коефіцієнта розм'якшення (0,65 і вище) досягається при застосуванні ГЦПВ і ГЦШВ. Значна частина новоутворень при твердінні цих в'язучих складається із субмікросталічних низькоосновних гідросилікатів кальцію й інших малорозчинних сполук. Водопотреба цих в'язучих значно нижче ніж будівельного

гіпсу, але навіть при однакових В/Г частка макропор зменшується при збільшенні кількості пуцоланової або шлакової складової.

Макропориста структура гіпсобетону, що визначає високий ступінь його водонасичення, сприяє зниженій *морозостійкості* цього матеріалу. Гіпсобетони на будівельному гіпсі витримують без руйнування близько 10-15 циклів, морозостійкість підвищується із застосуванням в'язучих, здатних утворювати більш міцну структуру –  $\alpha$ -гіпсу, ангідритового в'язучого, естрих-гіпсу. Використання водостійких гіпсових в'язучих (ГЦПВ, ГШЦПВ) дозволяє підвищити морозостійкість бетонів до 50 циклів. Підвищення морозостійкості гіпсобетонів можна також досягнути зниженням водопотреби суміші за рахунок різних технологічних прийомів.

Довговічність гіпсобетонів підвищується при збільшенні щільності і застосуванні гідрофобізуючих добавок. Підвищення щільності бетонів можливе при ретельному підборі суміші заповнювачів і зниженні водогіпсового відношення, застосуванні мінеральних наповнювачів, в якості яких можуть бути використані зола-винос, мелені пісок, шлак і ін. Гідрофобні добавки можуть вводиться в бетонну суміш, модифікуючи структуру гіпсобетону, а також застосовуватися як захисні покриття, що перешкоджають проникненню води в пори (водні емульсії гідрофобних кремнійорганічних рідин – ГКР).

Підвищена *повзучість* гіпсобетонів, в основному, визначається тими ж причинами, що і знижена водостійкість. Пластичні деформації зразків при тривалій дії навантаження виявляються і значно зростають при збільшенні вологості (навіть незначному – до 0,5-1%). За даними деяких авторів, повзучість гіпсобетонів пов'язана з розчиненням водою контактів між кристалами новоутворень в затверділому в'язучому і в'язкій течії кристалів. Заміна гіпсового в'язучого ГЦПВ і ГШЦВ призводить до зниження повзучості і наближенню її до значень, характерних для цементних бетонів. Зниженню повзучості гіпсобетонів сприяють також запобігання зволоженню виробів і використання гідрофобних добавок.

Застосування сталеві арматури для армування гіпсових виробів ускладнено внаслідок істотної розбіжності між коефіцієнтами термічного розширення сталі і гіпсу, високої пористості гіпсового каменю і недостатньої його пасивуючої здатності. Гіпсовий камінь утворює при твердінні середовище, наближене до нейтрального, що не захищає сталеву арматуру від корозії. В якості арматури гіпсобетонних виробів перспективні полімерні волокнисті матеріали. Застосовують також скляні та рослинні волокна. В бетонах на ГЦПВ і ГЦШВ стальна арматура кородує менше, однак при використанні і цих в'язучих необхідно застосовувати захисне покриття арматурної сталі.

### 1.5. Бетони на основі магнезіальних в'язучих

**Магнезіальні в'язучі** відносяться до групи в'язучих повітряного тверднення, які отримують на основі продуктів, що містять активний оксид магнію, при їх замішуванні розчинами хлориду магнію та деяких інших солей.

Основними сировинними матеріалами для отримання магнезіальних в'язучих є осадові карбонатні гірські породи – магнезит і доломіт.

*Магнезит* складається, в основному, з карбонату магнію  $MgCO_3$ . В хімічно чистому магнезиті вміст  $MgO$  складає 47,82%,  $CO_2$  – 52,18%. Густина магнезиту 2,9...3,1 г/см<sup>3</sup>, твердість 4...4,5 по шкалі Мооса. Порівняно з кальцієвими карбонатними породами – вапняками і крейдою, магнезит менш поширений і використовується переважно для отримання вогнетривів. Більш поширеною сировиною є *доломіт*, склад якого визначається мінералом  $CaMg(CO_3)$ . Теоретичний склад доломіту  $CaO$  – 30,41%,  $MgO$  – 21,87% і 47,72%  $CO_2$ . Його густина – 2,85...2,95 г/см<sup>3</sup>, твердість – 3,5...4. Сировиною для отримання магнезіальних в'язучих може бути також гірська порода *брусит*, яка складається, в основному, з  $Mg(OH)_2$ . Гідроксид магнію може добуватися також з високомінералізованої рапи деяких озер, наприклад, Присивашся.



В основі отримання *каустичних магнезиту* та *доломіту* лежать реакції термічної дисоціації відповідних мінералів, у результаті яких утворюється активний оксид магнію. Ці реакції є ендотермічними і проходять при випалі сировинних матеріалів в певному діапазоні температур. Реакція розкладання магнезиту  $MgCO_3 = MgO + CO_2 \uparrow$  протікає досить інтенсивно при 600...650° С із витратою 1440 кДж теплоти на 1 кг  $MgCO_3$ . В промислових печах каустичний магнезит отримують при температурах 800...850° С. При більш високих температурах кристали  $MgO$  ущільнюються і переходять в неактивну форму – *периклаз*. Якщо густина каустичного магнезиту 3,1...3,3 г/см<sup>3</sup>, то густина периклазу досягає 3,7 г/см<sup>3</sup>.

Отримання каустичного доломіту відбувається у результаті розкладання магнезійної складової доломіту. Запропоновано ряд схем дисоціації цього мінералу при нагріванні. Характер продуктів, що утворюються при дисоціації залежить від тиску  $CO_2$  і температури. При тиску  $CO_2$  більше 20 мм рт. ст. і температурі 650...750° С реакція проходить за схемою:



При подальшому нагріванні до 900° С розкладається карбонат кальцію.

Для добування каустичного доломіту важливо при випалі зафіксувати першу стадію дисоціації  $CaMg(CO_3)_2$  і в готовому продукті забезпечити мінімальну кількість  $CaO$ .

Найбільш активний оксид магнію утворюється при дисоціації бруситу  $Mg(OH)_2$ , яка інтенсивно проходить в інтервалі температур 400...450° С.

Промисловий випал магнезійних в'язучих відбувається в шахтних печах з виносними топками або обертових печах. Витрата умовного палива в цих печах складає 10...15% від маси готового продукту. Для випалу каустичного доломіту, в якому вміст вільного  $CaO$  знаходиться в межах 1...2%, застосовують шахтні печі з рециркуляцією димових газів і концентрацією  $CO_2$  25...30%. Більш висока якість в'язучого та його однорідність

забезпечується в обертових печах, у яких можливе витримання більш точного температурного режиму, що особливо важливо при випалі каустичного доломіту.

Введення добавки 0,1...1% NaCl приводить до значного зниження температури термічної дисоціації магнезійної складової доломіту, при цьому на температуру дисоціації  $\text{CaCO}_3$ , NaCl практично не впливає. В присутності 0,5% NaCl різниця в температурі термічної дисоціації  $\text{MgCO}_3$  і  $\text{CaCO}_3$  зростає зі 100 до 200° С.

Випалений матеріал подрібнюють до залишку на ситі №008 не більше 25%.

Поряд з магнезійними в'язучими, які отримують цілеспрямовано випалом та помелом магнезійної сировини, також в якості в'язучого використовують побічний продукт металургійного виробництва – *каустичний магнезитовий порошок*, який вловлюється у вигляді пилу, що утворюється при виробництві спеченого вогнетривкого матеріалу – периклазу. Крім виробництва в'язучих матеріалів, каустичний магнезитовий порошок застосовують для хімічної, скляної, енергетичної та інших галузей промисловості.

Залежно від хімічного і зернового складу (табл. 1.6) каустичний магнезитовий порошок поділяють на марки ПМК-90, ПМК-87, ПМК-83, ПМК-75, ПМКМк-80 і ПМКМк-75.

При замішуванні магнезійних в'язучих водою їх міцність незначна. Найбільш високу міцність вони досягають при замішуванні розчином хлориду магнію з густиною 1,15...1,20 г/см<sup>3</sup>. З підвищенням густини розчину і відповідно концентрації хлориду магнію міцність кінцевого продукту росте, однак збільшується небезпека висолів на поверхні виробів. При комплексному застосуванні хлористого магнію ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) і залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) знижується гігроскопічність і підвищується водостійкість виробів. Децю меншу міцність, але більшу водостійкість в'язучі мають при замішуванні розчином сульфату магнію.

Таблиця 1.6

## Вимоги до каустичних магнезитових порошків

Показники	Норми для марок					
	ПМК-90	ПМК-87	ПМК-83	ПМК-75	ПМКМк-80	ПМКМк-75
Максимальна масова доля, %:						
Оксид магнію	90	87	83	75	80	75
Оксид кальцію	2,2	1,8	2,5	4,5	2,5	3,5
Оксид кремнію	2,0	1,8	2,5	3,5	2,0	2,5
Сума оксидів, заліза і алюмінію	2,2	2,2	-	-	2,8	3,5
Сульфати	1,0	-	-	-	-	-
Вуглець	-	-	-	-	0,2	0,3
Втрата маси при прожарюванні, % не більше	5	6	8	18	8	8
Масова доля вологи, % не більше	1	1	1,3	1,5	-	-
Зерновий склад, %:						
Прохід через сітку №02	-	-	-	100	Не допуск.	Не допуск.
Залишок на сітці №02, не більше	5	5	5	-		
Прохід через сітку №008, не менше	75	75	75	-	85	85

Звичайні склади магнезійних в'язучих, які застосовуються з врахуванням витрат солей-замішувачів у %:  $MgO$  – 62...67 і  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – 33...38;  $MgO$  – 80...84 і  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 16...20.

В якості замішувачів для магнезійних в'язучих можуть використовуватися відходи при вилученні бром, штучний

карналіт (карналіт, збагачений хлористим магнієм, при співвідношенні  $\text{MgCl}_2:\text{KCl}=3:1$ ).

Відомі різні теоретичні уявлення про механізм тверднення магнезіальних в'язучих. Відповідно гідратаційній теорії тверднення О.О. Байкова роль солей-електролітів, які вводяться при замішуванні, зводиться до збільшення розчинності  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , що утворюється при гідратації  $\text{MgO}$ . Різниця в розчинності  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  призводить до збільшення ступеня перенасичення та розвитку процесів кристалізації і утворення штучного каменю.

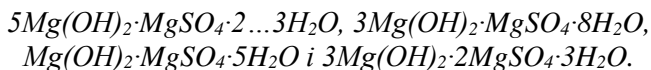
Більшість дослідників на даний час вважають, що тверднення магнезіальних в'язучих проходить у результаті утворення комплексних солей типу *оксихлоридів*  $m\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де  $m=1\dots 10$ ;  $n=10\dots 21$ .

Деякі автори є прихильниками змішаної гідратно-оксихлоридної теорії тверднення магнезіальних в'язучих.

В ряді робіт було показано, що оксихлориди магнію існують у вигляді чотирьох сполук різної активності: двох низькотемпературних  $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і  $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і двох високотемпературних (при  $t > 100^\circ \text{C}$ ) –  $9\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Тривале витримування оксихлориду магнію на повітрі приводить до утворення комплексної речовини – оксихлоркарбонату магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgCl}_2\cdot 2\text{MgCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Оксихлориди магнію, маючи високу дисперсність, забезпечують значну поверхню контакту між частинками. Їх голчасті кристали, як показують електронномікроскопічні дослідження, зрощуються і переплітаються між собою, забезпечуючи високу міцність штучного каменю.

Подібно оксихлоридам у результаті реакції між  $\text{MgO}$  і водним розчином  $\text{MgSO}_4$ , утворюються *оксисульфати*. За даними В. Рамачандрана в системі  $\text{MgO}-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  при температурі від  $30$  до  $120^\circ \text{C}$  утворюються чотири види оксисульфатів:



Оксихлориди і оксисульфати магнію за основними властивостями близькі, однак останні забезпечують меншу міцність штучного каменю і менш чутливі до дії підвищених температур.

Особливістю тверднення каустичного доломіту є присутність значної кількості високодисперсного  $\text{CaCO}_3$ , який виконує роль активного наповнювача, утворюючи центри кристалізації і сприяючи процесам структуроутворення.

Магнезіальні в'яжучі, замішані розчином хлористого магнію густиною  $1,15 \dots 1,20 \text{ г/см}^3$ , є швидкотверднучими в'яжучими. Початок тужавлення каустичного магнезиту настає не раніше 20 хв, кінець – не пізніше 6 год від початку замішування. Каустичний доломіт тужавіє повільніше магнезиту. Початок його тужавлення може наступати через 3 год і пізніше. Строки тужавлення подовжуються при знаходженні у в'яжучому частини оксиду магнію в периклазовидній формі, що можливо при підвищеній температурі і тривалому випалі сировинних матеріалів. Для каустичного доломіту час тужавлення подовжується також при значному вмісту вільного оксиду кальцію.

Марки каустичного магнезиту при випробуванні на міцність при стиску у 28 діб в розчинах в'яжуче:пісок=1:3 за масою – М400, М500 і М600. При високій якості магнезіальної сировини розчини на каустичному магнезиті можуть досягати міцність через 28 діб при стиску 80...100 МПа. При цьому через 1 добу міцність зразків складає 30...50%, 7 діб – 60...90% 28-добової міцності при твердненні у повітряно-сухих умовах.

Міцність магнезіальних в'яжучих змінюється пропорціонально вмісту активного  $\text{MgO}$ . В табл. 1.7 приведені експериментальні дані В Рамачандрана, отримані для розчину, який містить 15% тирси, 5% пігменту, 20% крупного піску при різному вмісті  $\text{MgO}$ . Зменшення кількості  $\text{MgO}$  компенсувалася введенням дрібного піску.

Магнезіальні в'яжучі традиційно застосовують для виготовлення фіброліту, ксилоліту, штучного мармуру, штукатурок, теплоізоляційних матеріалів та ін. Цей вид в'яжучих має високу адгезію до органічних заповнювачів:

тирси, деревної шерсті та ін. Це пояснюється нейтральним хімічним характером в'язучих, а також мінералізацією органічних заповнювачів розчинами солей-замішувачів.

Таблиця 1.7

Міцнісні показники магнезіального розчину  
в залежності від вмісту MgO

MgO, %	Дрібний пісок, %	Міцність при стиску, МПа			Міцність при розтягу, МПа		
		3 добы	7 діб	28 діб	3 добы	7 діб	28 діб
60	-	29,8	40,1	51,5	4,6	6,1	7,1
50	10	28,5	35,2	47,6	3,9	4,4	6
40	20	26,1	31,3	47,1	3,2	3,8	5,4
30	30	25	28,9	39,9	2,8	3,7	5
20	40	16,5	22,2	29,1	2	3,1	4,3

Каустичний доломіт, який містить в середньому 20% MgO, має нижчу міцність ніж каустичний магнезит, хоча вона може досягати також досить великих значень. У дослідях Е.І. Ведя міцність каустичного доломіту при вмісті активного MgO 18,4...28,6% залежно від режиму випалу змінювалась в діапазоні 27,6...70 МПа. Приблизно такі ж результати були отримані нами при випробуванні в'язучого на основі доломіту Овсянківського родовища Красноярського краю.

Порівняно з портландцементом для магнезіальних в'язучих характерні більш високі відношення міцності на розтяг до міцності на стиск, що можна пояснити мікроармуючою дією голкоподібних кристалів оксихлоридів.

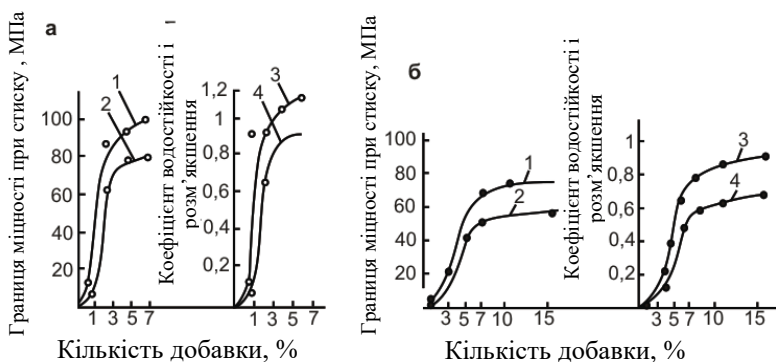
При твердненні на повітрі магнезіальні розчини на протязі 1...4 діб розширюються на 0,5...1 мм, а в подальшому дають усадку. При твердненні в умовах високої вологості характерне набухання виробів.

Магнезіальні в'язучі є повітряними. Як вже зазначалось, замішування їх сульфатом магнію, введенням добавки залізного купоросу можна дещо підвищити їх водостійкість. Розроблено ряд більш радикальних способів підвищення водостійкості каустичних магнезиту та доломіту і таким чином розширення

області їх застосування. Значний ефект дає введення розчинних полімерних добавок. На міцність і водостійкість магнезійних в'язучих позитивно впливають кремнеземисті добавки. Активний кремнезем, взаємодіючи в каустичному доломіті з вільним СаО, утворює гідросилікати, а його надлишок, реагуючи з  $Mg(OH)_2$ , – водостійкі гідросилікати магнею. При цьому також позитивний ефект дає добавка 1% лугів, які сприяють гідратації MgO та утворенню магнезійних силікатів.

Захист виробів з магнезійних в'язучих досягається просочуванням їх різними гідрофобізуючими речовинами: сіркою, парафіном, полімерними розчинами. Водостійкість магнезійних в'язучих можна також підвищити додаванням електротермофосфорних і основних доменних шлаків.

Значно підвищують водостійкість та механічну міцність магнезійних в'язучих фосфатні добавки (рис. 1.17), які являють собою продукти термічної обробки ортофосфорної кислоти і технічного глинозему, дегідратованого каоліну або оксиду заліза.



**Рис. 1.17.** Залежності границі міцності при стиску, коефіцієнтів водостійкості і розм'якшення каустичного доломіту від фосфатних добавок (час зберігання зразків у воді 2 роки): а – каолінофосфатна добавка; б – алюмофосфатна добавка; 1 – повітряно-сухі зразки; 2 – насичені водою зразки; 3 – коефіцієнт водостійкості; 4 – коефіцієнт розм'якшення

Традиційно магнезіальні в'яжучі застосовують для матеріалів, у яких використовуються деревні заповнювачі чи інші волокнисті органічні матеріали. Типовими матеріалами цього типу є ксилоліт ("дерево-камінь", грец.), і фіброліт («волокнистий камінь», грец.).

**Матеріали на основі магнезіальних в'яжучих.** *Ксилоліт* – різновид легкого бетону, отримують із суміші магнезіального в'яжучого і тирси з можливим додаванням тонкодисперсних мінеральних речовин (тальк, азбест, мармуровий дрібняк) і лугостійких пігментів. Суміш замішується розчином хлориду або сульфату магнію. Тирсу зазвичай застосовують хвойних порід, розміром не більше 2 мм для верхнього шару підлог, 10 мм для нижнього. Ксилоліт отримують наливним способом для безшовних (суцільних) підлог, відливанням у формах (архітектурно-будівельні деталі) і пресуванням (плитки, блоки). Мінеральні добавки використовують для покращення опору ксилоліту ударним навантаженням і стираності, підвищення водостійкості.

Ксилоліт як матеріал для підлог відрізняється міцністю, пружністю, вогнестійкістю, низькою тепло- і звукопровідністю, паропроникністю, стійкістю до біопошкоджень, дії масел, солей, органічних розчинників, низькою стираністю. Середня густина ксилоліту 1000...1250 кг/м<sup>3</sup>, границя міцності при стиску 20...35 МПа, розтягу 3...5 МПа, коефіцієнт теплопровідності 0,5...1 Вт/м·°С, водопоглинення 3...7%, стираність до 0,1 г/см<sup>2</sup>.

Склади ксилолітових сумішей наведені в табл. 1.8. При підвищених вимогах до чистоти приміщення і зовнішнього вигляду підлог у ксилолітову суміш додають тальк близько 6% об'єму магнезиту та тирси. Міцність покриття при ударі може бути істотно підвищена при введенні в ксилолітову суміш до 25% об'єму магнезиту азбесту 5-го або 6-го сорту з волокнами 1,5...2 мм довжиною.

Ксилолітову суміш виготовляють в розчинозмішувачах, продуктивність яких вибирають такою, щоб суміш була витрачена протягом не більше 40 хв після її замішування.



Таблиця 1.8

## Склади ксилолітових сумішей

Покриття	Склади суміші (в сипучому стані), об'ємн.ч.		Густина розчину хлориду магнію для замішування ксилолітової суміші
	Еластичне покриття (магнезит: тирса) для напівтеплих підлог	Тверде покриття (магнезит: тирса: пісок) для холодних підлог	
Одношарове або верхній шар двошарового покриття з неінтенсивним рухом	1: 2	1: 1,4: 0,6	1,18
Те ж, у місцях з інтенсивним рухом	1: 1,5	1: 1: 0,5	1,20
Те ж, у місцях з особливо інтенсивним рухом (сходові майданчики, головні проходи і т.п.)	Не застосовується	1: 0,7: 0,3	1,24
Нижній шар двошарового покриття	1: 4	Не застосовується	1,14

**Примітка.** Для забарвлення в ксилолітову суміш лицьового шару покриття додають пігмент в кількості 3...4% об'єму магнезиту та тирси.

Розчин хлориду магнію додається до суміші до тих пір, поки її рухомість стане 2...3 см за зануренням стандартного конуса. Виготовляючи ксилолітову суміш і укладаючи її, слід враховувати кородуючу дію розчину хлориду магнію на металеве обладнання та деталі. Необхідного зчеплення ксилолітового покриття з основою досягають ґрунтовкою – сумішшю каустичного магнезиту і розчину хлориду магнію густиною 1,06...1,07 г/см<sup>3</sup> у співвідношенні 1:4 за масою. Ксилолітову суміш укладають до початку тужавлення розчину, використаного для ґрунтовки основи. Ксилолітові покриття обробляють циклюванням і шліфуванням. Щоб отримати глянсову поверхню, ксилолітові покриття протирають олійними речовинами.

*Фіброліт* – плитний матеріал, який виготовляють із спеціальних деревних стружок і неорганічної в'язучої речовини. Виробляють цементний і магнезійний фіброліт. Магнезійний фіброліт не потребує спеціальної мінералізації деревної стружки розчинами солей, має більш високу міцність ніж цементний, однак меншу водостійкість і більшу гігроскопічність.

Фібролітові плити застосовують в якості теплоізоляційного (з густиною до 300 кг/м<sup>3</sup>) і конструктивно-теплоізоляційного матеріалу (з густиною 400...500 кг/м<sup>3</sup>).

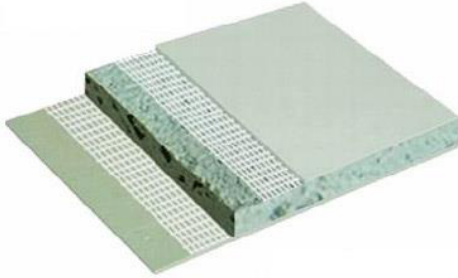
За останнє десятиліття освоєне виробництво т. з. *бішофтового бруса (екобруса)* – композитного матеріалу на основі магнезійного в'язучого, деревних відходів і *бішофіту* – технічного хлориду магнію. Технологія цього матеріалу зводиться до наступного. Кускові відходи з деревини подрібнюються в рубильних машинах, їх сортують з відділенням кондиційної фракції 5...10 мм, яка подається у сушильний барабан, якщо її вологість більше 12%. Деревний заповнювач змішують з магнезійним в'язучим і розчином бішофіту. Брус отримують способом екструзії. Він має переріз 150×250 мм. Брус розкроюється на заготовки певної довжини, які направляються на склад для витримання та зберігання.

Бішофітовий брус – біостійкий, важкоспалимий матеріал з наступними характеристиками:

густина, кг/м <sup>3</sup>	900...1000
вологість, %, не більше	9±3
границя міцності перпендикулярно напрямку пресування, МПа, не менше:	
при згині	1,1
при стиску	8
коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·°С, не більше	0,3

Із застосуванням магнезійних в'язучих виготовляють різні опоряджувальні розчини і вироби. Освоєно виробництво *ксилолітоволоконних (скломагнезитових) плит* – матеріалу на основі суміші магнезійного в'язучого і деревної стружки, армованого с обох сторін склотканиною (рис. 1.18). Для ксилолітоволоконних плит характерні висока гнучкість, міцність, вогнестійкість, водостійкість. Їх застосовують для влаштування міжкімнатних перегородок, каркасних стінових панелей, підвісних стель, опалубки, як опоряджувальний матеріал. За фізико-механічними показниками ксилолітоволоконні плити перевершують гіпсокартонні і гіпсоволокністі листи. Плити випускають розмірами 1220×2440, 1200×2500 мм, товщиною 4, 12 мм. Густина плит 800...1400 кг/м<sup>3</sup>, границя міцності повздовжніх зразків при згині 4...16 МПа, поперечних – 1,2...9 МПа, водопоглинання 25...40%, теплопровідність 0,08...0,15 Вт/(м·°С), морозостійкість F35. Плити можна ламінувати папером, полівінілхлоридною плівкою, деревиною та іншими матеріалами. Вони легко піддаються механічній обробці.

З теплоізоляційних матеріалів відомий досвід отримання *піно- і газомагнезиту* шляхом замішування каустичного магнезиту розчинами хлориду чи сульфату магнію з введенням піно- або газоутворюючих речовин.



**Рис. 1.18** Скломagneзитова плита

Враховуючи, що магнезіальні в'язучі заміщуються розчинами солей і утворюють оксихлориди та оксисульфати, які містять підвищену кількість хімічно зв'язаної води, вони можуть використовуватися у бетонах для біологічного захисту від гама – і нейтронного випромінювання.

### **1.6. Бетони на основі рідкого скла**

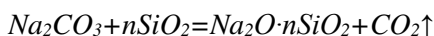
**Розчинне і рідке скло.** *Розчинним склом* називається матеріал, що складається з лужних силікатів  $R_2O \cdot nSiO_2$ , де  $R_2O$  – лужний оксид.

Його отримують плавленням сировинної шихти необхідного хімічного складу з наступним охолодженням розплаву. При охолодженні на повітрі розплав твердне у вигляді твердого моноліту – *силікат-брили*. При охолодженні розплаву в проточній воді отримують дрібнозернистий продукт – *силікат-гранулят*.

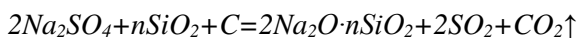
Натрієве розчинне скло виготовляють двох видів – содове і содово-сульфатне при використанні в якості лужних компонентів відповідно соди і суміші соди та сульфату натрію. Як кремнеземистий компонент використовується кварцовий пісок. У піску обмежується вміст  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  у зв'язку з негативним впливом цих оксидів на процес розчинення силікат-брили при виробництві рідкого скла. Кількість домішок в силікат-брилі не повинна перевищувати 2%.

Технологічний процес отримання розчинних силікатів натрію і калію включає підготовку сировинних матеріалів та приготування скляної шихти, варіння скла у ванній печі, вироблення і грануляцію скломаси, її зберігання та відвантаження. Температура варіння залежно від складу шихти знаходиться в діапазоні 1100...1400 °С.

*Содовий (карбонатний) спосіб* виробництва розчинного скла ґрунтується на проходженні реакції:



*Сульфатний спосіб* є більш складним. Процес утворення силікату натрію проходить у відновному середовищі при наявності в шихті вугілля:

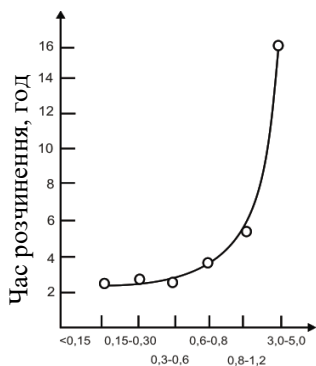


Розчинне скло є напівфабрикатом для виробництва натрієвого або калієвого *рідкого скла*. Можливе виробництво рідкого скла і з іншими лужними катіонами (літієм, амонієм).

Мольне відношення  $n$  для рідкого скла називають *модулем*. Для натрієвих рідких стекел  $n=2...3,5$  при густині розчинів от 1,3 до 1,6 г/см<sup>3</sup>. Калієві рідкі стекла мають  $n=2,8...4,0$  при густині 1,25...1,4 г/см<sup>3</sup>.

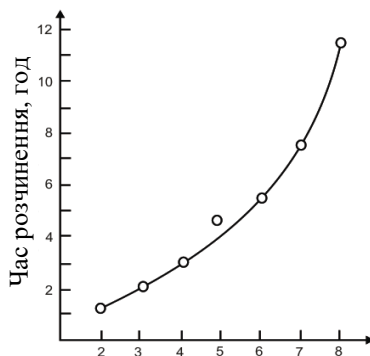
В більшій кількості випускається натрієве рідке скло, що пояснюється більшою доступністю сировинних матеріалів. Швидкість розчинення у воді силікат-брили визначається розміром зерен, співвідношенням силікат:вода (рис. 1.19, 1.20). Вона також залежить від модуля скла, (рис. 1.21) кількості і складу домішок, параметрів варіння (температура, тиск). Основними агрегатами для розчинення силікат-брили є автоклави. В автоклавах необхідні значення температури (135...165° С) і тиску (0,3...0,7 МПа) досягають застосуванням гострого пару. Тривалість розчинення силікат-брили в обертових автоклавах складає 1...2 год, в стаціонарних 5...6 год. При застосуванні тонкомеленого порошку або

грануляту розчинення скла можна виконувати безавтоклавним способом при температурі 90...100° С.



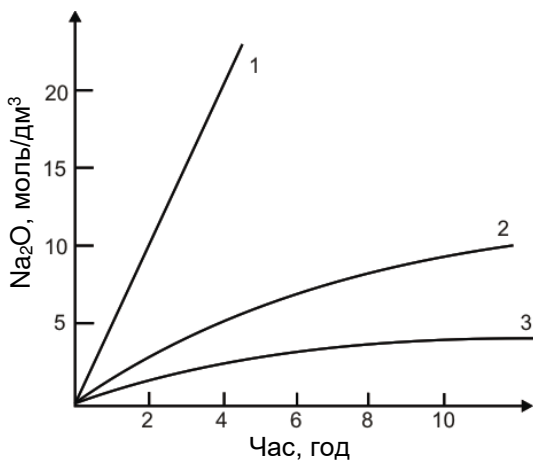
Розмір зерен, мм

**Рис. 1.19** Вплив дисперсності силікат-брили на швидкість розчинення



Співвідношення силікат:вода

**Рис. 1.20** Вплив масового співвідношення силікат-брили і води на швидкість розчинення



**Рис. 1.21.** Вплив модуля на швидкість розчинення натрієвого розчинного скла:  
1 – n=1; 2 – n=2; 3 – n=3

Для видалення нерозчинених частинок і механічних домішок рідке скло відстоюють і, при необхідності, фільтрують або випарюють.

Поряд з застосуванням силікат-брили або грануляту, рідке скло отримують розчиненням кремнеземистих компонентів у їдких лугах. При цьому способі доцільно застосовувати матеріали, які містять аморфні модифікації кремнезему: трепел, діатоміт та ін. Цей спосіб потребує застосування пару високого тиску і тонкого помелу кремнеземистого компоненту.

Промисловістю виготовляються три марки рідкого скла: А – низькомодульне, Б – середньомодульне та В – високомодульне (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

Марки промислових рідких стекел

Характеристика скла	Вміст оксидів, %		Модуль n
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	
Низькомодульне (марка А)	29,7...30,7	12,3...13,2	2,31...2,60
Середньомодульне (марка Б)	30,8...31,9	11,0...12,1	2,61...3,0
Високомодульне (марка В)	32,0...33,1	9,8...11,0	3,0...3,5

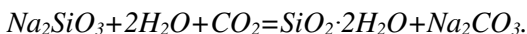
Розчини натрієвого рідкого скла виготовляють густиною 1,36...1,45, калієвого – 1,4...1,56 г/см<sup>3</sup>.

Рідке скло відноситься до сильних електролітів, які знаходяться в дисоційованому стані. Для нього характерна присутність у воді катіонів лужних металів і аніонів у вигляді асоційованих кремнекисневих комплексів, які надають склу властивості, що характерні для неорганічних полімерів. Вони проявляються в малій його схильності до кристалізації, здатності до набухання і високій в'язкості утворених розчинів. В міру збільшення вмісту лужного оксиду і зменшення відповідно силікатного модуля, ступінь полімеризації рідкого скла зменшується. Менша ступінь полімеризації характерна також при швидкому охолодженні розчинного скла, оскільки при цьому має місце більш висока ступінь руйнування кремнекисневих комплексів.

Ступінь полімеризації калієвого скла нижча ніж натрієвого і воно краще розчиняється у воді.

Високомодульні концентровані розчини силікатів лужних металів близькі до колоїдних систем. Їм властиві такі явища як гелеутворення і коагуляція.

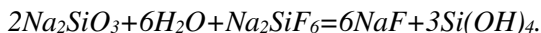
В закритих ємностях рідке скло не твердне. На повітрі відбувається повільне тверднення в результаті взаємодії лужного силікату з вуглекислим газом і виділенням гелю кремнієвої кислоти  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , який утворює штучний камінь. Реакція спрощено проходить за схемою:



Цей процес відбувається дуже повільно через утворення на поверхні рідкого скла практично непроникної плівки. Найбільш поширений спосіб переведення рідкого скла в твердий стан полягає у взаємодії його з різними реагентами, які виконують роль отверджувачів. З їх допомогою в'язучій системі можна надати різних технологічних і будівельно-технічних властивостей. Одним із способів отвердження є часткова або повна нейтралізація лугів, що знаходяться у рідкому склі, кислотами. Наприклад, нейтралізація рідкого скла кислотами, зокрема вуглекислим газом використовується в ливарній справі для приготування форм і стержнів. При цьому способі пісок, очищений від пилу, змочується рідким склом, і з цієї суміші формується виріб, який отверджується продуванням вуглекислого газу на протязі 0,5...2 хв. Після обробки вуглекислим газом ливарні форми просушуються нагрітим повітрям.

До отверджувачів рідкого скла відносяться також складні ефіри органічних кислот, а також ефіри вугільної і кремнієвої кислот, що омилюється під дією рідкого скла. Особливе місце серед отверджувачів займають фторсилікати лужних металів. На практиці з цією метою застосовують переважно кремнефторид натрію  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При його взаємодії з рідким склом виділяється додаткова, кремнієва кислота, яка ущільнює тверднучу систему, підвищуючи її міцність:





Введення порошку  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в натрієве рідке скло відразу викликає його коагуляцію і гелеутворення. Тому порошок кремнефториду натрію зазвичай попередньо змішують з наповнювачем, а потім вже з рідким склом.

Отверджування рідкого скла можливо сполуками кальцію та інших двохвалентних іонів. За допомогою іонів кальцію з розчинів рідкого скла осаджуються аморфні силікати кальцію і відбувається коагуляція силікатного розчину. Із солей кальцію для отвердження рідкого скла найбільше застосування знаходить  $\text{CaCl}_2$ .

Рідкі стекла затвердівають при помірному нагріванні по мірі збільшення в'язкості та при зниженні вмісту води до 20...30%. При цьому важливим є темп нагрівання. Якщо умови нагрівання такі, що тиск насиченого пару в глибинних шарах скла виявляється вище атмосферного, відбувається вспучення матеріалу. Цим явищем користуються для отримання пористих виробів з рідкого скла.

Однією з основних особливостей рідкого скла є висока адгезійна (клеюча) здатність. Вона у 3...5 разів вища ніж у портландцементу та інших в'язучих матеріалів. Силікатні розчини з модулями нижчими 3,5...3,7 добре змочують різні неорганічні й органічні матеріали. Для отримання композиційних матеріалів високої міцності на основі рідкого скла в якості наповнювачів використовують різні дисперсні матеріали.

Область застосування рідкого скла достатньо широка. Його в'язучі властивості використовуються при отриманні ряду композиційних матеріалів, в тому числі, кислотостійких і жаростійких розчинів і бетонів, ливарних формувальних сумішей, теплоізоляційних, керамічних, абразивних матеріалів. Рідке скло застосовують в якості неорганічного клею (*зв'язки-адгезиву*) в ін'єкційних складах для закріплення ґрунтів і гірських порід, високотемпературних клеючих композицій для металів, кераміки, скла, для просочування пористих будівельних виробів. Важливим напрямком застосування рідкого скла є

також отримання захисно-декоративних і антикорозійних покриттів.

Найкращі в'язучі властивості натрієвого рідкого скла характерні при силікатному модулі 2...3,5, калієвого 2,5...4. При підвищенні силікатного модулю вище 3,3 суттєво збільшується водостійкість рідкого скла, яке можна віднести до в'язучих повітряного тверднення. Міцність композитів на основі рідкого скла зростає зі збільшенням густини розчину скла (до 1,5 г/см<sup>3</sup> і вище). Разом з тим, зі збільшенням густини різко зростає в'язкість розчинів і ускладнюється отримання сумішей.

**Жаростійкі бетони на рідкому склі.** Для отримання жаростійких бетонів з граничною температурою застосування 800...1600° С застосовують рідке скло.

Для затвердіння рідкого скла до складу жаростійких бетонів вводять також речовини, що містять двокальцієвий силікат – нефеліновий шлам (попутний продукт переробки нефеліну на глинозем), шлаки виробництв ферохрому, феромарганцю та деякі види сталерафінувальних шлаків, що містять  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

До складу жаростійких бетонних сумішей, крім в'язучого та затверджувача, входять тонкомелені добавки, заповнювачі та, за необхідності, пластифікатори, регулятори термінів тужавлення та ін. Тонкомелені добавки у бетони на рідкому склі вводять для підвищення температури застосування, поліпшення легкоукладальності бетонної суміші та забезпечення щільної структури бетону.

Ряд рекомендованих складів бетонів на рідкому склі наведені у табл. 1.10.

Орієнтовно витрата рідкого скла на 1 м<sup>3</sup> бетону складає 250...400 кг/м<sup>3</sup>. Витрата затверджувача залежить від витрати рідкого скла та складає: для кремнефтористого натрію 0,1...0,2; нефелінового шламу, розсипного шлаку – 0,3 частин за масою (при застосуванні тонкомеленої добавки з магнезиту – 0,12 частин за масою).

Таблиця 1.10

## Склади жаростійких бетонів на рідкому склі

Гранична температура застосування бетону, °С при одно-сторонньому нагріванні	Тонкомелена добавка	Дрібний та крупний заповнювач	Затверджувач - кремнефторид натрію, кг/м <sup>3</sup>	Склад, кг/м <sup>3</sup>			
				Рідке скло	мінеральна добавка	пісок	щебінь
1400	магнезит	бій магнезитової цегли	18...20	350	600	600	1150
1000	хроміт	хроміт	30...35	300	700	800	1250
900	шамот	шамот	40...50	400	500	500	750
600	шамот, андезит, діабаз	базальт. діабаз. андезит	35...40	350	500	700	900

При проектуванні складів бетонів витрату рідкого скла обчислюють за формулою:

$$P_{c.p} = V_3 \Pi_3 \rho_{c.p} (K_{над} - 0,3) \rho_3^0, \quad (1.9)$$

де  $\rho_3^0$  – насипна густина суміші заповнювачів;

$\Pi_3$  – пустотність суміші заповнювачів;

$\rho_{c.p}$  – густина рідкого скла;

$V_3$  – витрата суміші заповнювачів;

$K_{над}$  – коефіцієнт надлишку в'язучого тіста.

Витрата суміші заповнювачів:

$$P_3 = 1000 \left/ \left( \frac{1}{\rho_3} + \frac{\Pi_3 K^{над}}{\rho_3^0} \right) \right., \quad (1.10)$$

де  $\rho_3$  – густина суміші заповнювачів.

Витрата тонкомеленої добавки:

$$P_{\partial} = 0,6V_{c.p.}\rho_{\partial}, \quad (1.11)$$

де  $V_{c.p.}$  – об'єм рідкого скла ( $V_{c.p.} = P_{c.p.}/\rho_{c.p.}$ );

$\rho_{\partial}$  – густина матеріалу, з якого виготовлена тонкомелена добавка.

При нагріванні бетонів зниження міцності, зумовлене дегідратацією продуктів твердіння рідкого скла, компенсується спіканням компонентів бетонної суміші. При температурі вище  $1000^{\circ}\text{C}$  у бетонах з'являється розплав, який утворює при охолодженні склосв'язку. Залежно від виду заповнювачів і наповнювачів жаростійкі бетони на рідкому склі поділяють на кремнеземисті, алюмосилікатні та магнезійальні. У перших як заповнювачі використовують кварцит і динас, у других - шамот і мулітові матеріали, у третіх - периклаз, магнезійально-шпінельні вогнетриви.

Бетонні суміші на рідкому склі виробляються на місці виконання робіт та час їх укладання від моменту замішування не повинен перевищувати 30 хв.

Для бетонів на рідкому склі з затверджувачами рекомендується температура тверднення не нижче  $15^{\circ}\text{C}$  за відносної вологості не більше 70%. Для прискорення тверднення бетонів можливе застосування електропрогрівання за допомогою листових або пруткових електродів. Максимальна температура прогріву бетону повинна бути  $50\text{...}100^{\circ}\text{C}$ . тривалість витримки при цій температурі 2...6 год.

**Кислотостійкі бетони.** На основі рідкого скла, кремнефтористого натрію і кислотостійких заповнювачів виготовляють кислототривкі цементи, розчини і бетони. Більш відомий кислототривкий кварцовий кремнефтористий цемент – продукт тонкого помелу суміші кремнефториду натрію і кварцового піску, замішаний розчином силікату натрію або калію. Замість кварцового піску до складу кислототривкого цементу можна вводити інші кислотостійкі порошки, втрата маси яких при кип'ятінні в кислоті не перевищує 7%. Для замішування цементу зазвичай використовують розчин силікату

натрію густиною 1,34...1,38 г/см<sup>3</sup> в кількості 25...30% від маси піску. Вміст Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в суміші приймають в межах 4...8% маси цементу. Він залежить від призначення цементу: для виготовлення кислототривких замазок вміст Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> приймають 4±0,5% (цемент I типу), розчинів і бетонів 8±0,5% (цемент II типу).

Початок тужавлення цементу I типу повинен наступати не раніше 40 хв, II типу – 20 хв, кінець тужавлення для обох типів цементу повинен наступати не пізніше 8 год від початку замішування. Міцність при розтягу зразків 28 – добового повітряного тверднення після кип'ятіння на протязі 1 год в 40%-ном розчині сірчаної кислоти повинна бути не менше 2 МПа, а зниження міцності після кип'ятіння не допускається вище 10%.

Крім цих показників, нормується вміст SiO<sub>2</sub> в кварцовому піску (більше 95% SiO<sub>2</sub>), пористість цементного каменю за керасинопоглинанням і тонкість помелу. Залишок при просіюванні цементу на ситі №008 повинен бути не більше 10%, ситі № 0056 – не більше 30%.

Кислототривкий кварцовий цемент недостатньо стійкий до фтористоводневої і кремнефтористоводневої кислот, в яких розчиняється кремнезем, а також до дії киплячої води, водяного пару та лугів. Стійкість цементу знижується по мірі розбавлення кислот у зв'язку з вилуговуванням у воді силікату натрію. З підвищенням концентрації кислот стійкість цементу зростає. Кислототривкий цемент недостатньо стійкий.

Тверднення кислототривкого цементу відбувається в результаті хімічної взаємодії кремнефториду натрію і висококонцентрованого розчину рідкого скла з утворенням колоїдного гідрогелю кремнієвої кислоти.

Кислототривкий кварцовий кремнефтористий цемент застосовують в якості в'язучого для замазок і розчинів, при вкладанні хімічно стійких матеріалів, а також для захисних футеровок хімічних реакторів.

Із застосуванням кислототривкого цементу на основі рідкого скла виготовляють *полімерсилікатні бетони*, до складу яких також входять крупний заповнювач (гранітний щебінь),

дрібний заповнювач (кварцовий пісок) та спеціальні добавки пластифікаторів, ущільнювачів, гідрофобізаторів та ін.

Типові склади полімерсилікатних бетонів та їх усереднені фізико-механічні властивості наведені в табл. 1.11 і 1.12.

Таблиця 1.11

Рекомендовані склади полімерсилікатних бетонів

Складові	Склад 1		Склад 2	
	Маса,%	кг на 1 м <sup>3</sup>	Маса,%	кг на 1 м <sup>3</sup>
Гранітний щебінь 20...40 мм	36...38	792...836	48...50	1152...1200
Пісок кварцовий 0,15...5 мм	27...29	594...638	22..24	528..575
Наповнювач (<0,15 мм)	17,5...18,5	385...407	14,5...15,5	248...372
Рідке скло натрієве, густиною 1,40...1,42 г/см <sup>3</sup>	13,5...14,5	298...319	10,5...11,5	252...276
Кремнефтористий натрій	2,4	53,0	1,6	38
Фуриловий спирт	0,5	11,0	0,35	8,4
Катапін	-	-	0,03	0,7
Сульфанол	-	-	0,02	0,5
Гідрофобна кремнійорганічна рідина ГКР-10	0,1	2,2	-	-

Щільні полімерсилікатні бетони, призначені для роботи в умовах впливу кислот і насичених розчинів хлоридів металів, характеризуються коефіцієнтом стійкості більше 0,7, у водному розчині аміаку (10...25%) – більше 0,5; в органічних розчинниках і нафтопродуктах – більше 0,8. Низьку хімічну стійкість полімерсилікатні бетони виявляють у водних розчинах лугів.

Таблиця 1.12

## Фізико-механічні властивості полімерсилікатних бетонів

Показники	Середнє значення	Показники	Середнє значення
Міцність на розтяг, МПа, не менше	3	Теплопровідність Вт/(м·°С) не більше	0,58
Модуль пружності при стиску, МПа, не менше	$2,0 \cdot 10^4$	Морозостійкість, циклів, не менше	80
Коефіцієнт Пуассона, не більше	0,2	Коефіцієнт лінійного теплового розширення 1/°С, не більше	$8 \cdot 10^{-6}$
Питома ударна в'язкість Дж/см <sup>2</sup> , не менше	0,15		
Лінійна усадка,%, не більше	0,15	Стираність, г/см <sup>2</sup> , не більше	0,4
Водопоглинання, % не більше	6		
Термостійкість за Мартенсом, °С, не більше	350	Показник горючості, не більше	0,8

Значення коефіцієнта хімічної стійкості полімерсилікатних бетонів у різних середовищах наведені в табл. 1.13.

Полімерсилікатні матеріали застосовують для виготовлення конструкцій різного призначення, монолітних та штучних кислотостійких футеровок.

Поліпшення властивостей матеріалів на основі рідкого скла, та інтенсифікація гелеутворення, кольматація пор, збільшення адгезійної здатності досягається введенням ряду добавок: нефелінового шламу, доменних і ферованадієвих шлаків, алуніту, перліту та ін. Ефективні також органічні добавки такі як фурфуріловий спирт, фенольно-резольні смоли, кремнійорганічна рідина ГКР-94, технічні лігносульфанати та

ін. Додавки, покращуючи структурування полімерсилікатних матеріалів, збільшують їх міцність, непроникність та ін.

Таблиця 1.13

Значення коефіцієнта хімічної стійкості для щільних полімерсилікатних бетонів

Вид агресивного середовища	Концентрація середовища, %	$K_{х.с}$ при 20° С не менше
1. Мінеральні кислоти:		
Азотна	3	0,7
	50	0,8
Сірчана	3	0,7
	30	0,8
	70	0,8
	96	0,8
Соляна	5	0,7
	36	0,8
Фосфорна	5	0,7
2. Органічні кислоти:		
Молочна	35	0,8
Лимонна	10	0,8
Оцтова	5	-
3. Солі і основи:		
Водний розчин аміаку	10	0,5
	25	0,5
Їдкий натрій	1	0,3
	10	-
Мідний купорос	5,30	0,7
4. Хлористі розчини солей заліза, кальцію, магнію, натрію	насичені	0,7
5. Розчинники		
Ацетон	100	0,8
Бензол, толуол	100	0,8
Етиловий спирт	96	0,8
6. Нафтопродукти (дизельне паливо, бензин, гас, мазут)	100	0,8



## 1.7. Бетони на основі фосфатних в'язучих

**Фосфатні в'язучі.** До фосфатних в'язучих відноситься велика група в'язучих матеріалів, до складу яких входять різні оксиди або інші тонкодисперсні речовини і ортофосфорна кислота. Їх поділяють на в'язучі матеріали, які включають фосфорну кислоту і мономінеральні речовини, представлені переважно оксидами, і в'язучі з використанням полімінеральних природних і техногенних продуктів. Фосфатні в'язучі можуть отверджуватися при звичайній температурі або при нагріванні. Тверднення в'язучих матеріалів цього виду можливе за умови хімічної взаємодії мінеральних порошків з фосфорнокислим отверджувачем. Взаємодія оксидів з фосфорною кислотою і утворення штучного каменю залежать, як показали С.Л. Голинко-Вольфсон і Л.Г. Судакас, від іонного потенціалу катіона, що входить до складу оксиду – відношення заряду іона до його ефективного радіусу. Із зменшенням іонного потенціалу катіона прискорюються процеси тужавлення і тверднення, із збільшенням – сповільнюються (табл. 1.14).

Таблиця 1.14

Умови прояву в'язучих властивостей  
в системах оксид-фосфорна кислота

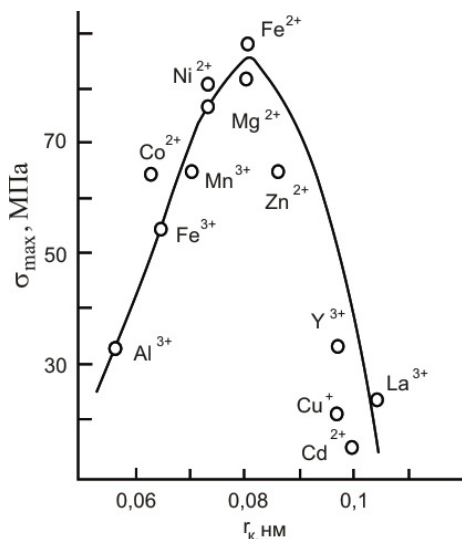
Оксиди	Іонний потенціал $z/r^*$	Умови прояву в'язучих властивостей
$\text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3,$ $\text{ZrO}_2, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3,$ $\text{Co}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$	5...10	Потрібна активізація процесу кислотно- основної взаємодії
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{NiO}_2,$ $\text{CoO}, \text{FeO}, \text{CaO}$	2,5...4,5	Тверднення при нормальних умовах
$\text{MgO}, \text{ZnO}, \text{CdO}$	2...3	Потрібне сповільнення процесу кислотно- основної взаємодії
$\text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{PbO}$	1,4...2	Потрібні надзвичайні міри пасивації кислотно- основної взаємодії

\*  $z$  – заряд катіону;  $r$  – радіус катіону.

Для отримання структури тверднення при використанні низькорекційних оксидів підвищують температуру та застосовують різні методи активзації порошоків. При необхідності зниження інтенсивності взаємодії охолоджують систему, прожарюють порошок, попередньо нейтралізують замішувач та ін.

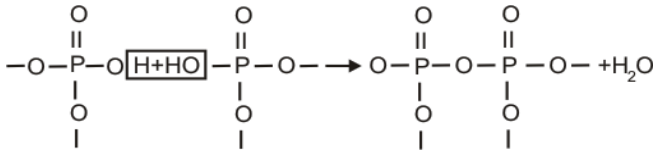
Дослідження показали, що міцність в'язучих типу оксид (гідроксид) – ортофосфорна кислота залежить від розміру катіону (рис. 1.22). Найбільш міцні структури відповідають оптимальним розмірам катіона (0,7...0,8 нм). Більш міцними є також системи, в яких при твердненні досягається оптимальне співвідношення між кристалічними та аморфізованими продуктами.

Здатність тверднути і перетворюватися в штучний камінь для фосфатів обумовлена процесами поліконденсації, в результаті яких можуть утворюватися структури лінійних, кільцевих і ніздрюватих поліфосфатів.



**Рис. 1.22.** Залежність міцності ( $\sigma_{max}$ ) систем типу оксид (гідроксид) – ортофосфорна кислота від розмірів катіону ( $r_k$ )

Процес поліконденсації фосфатів з відповідним ускладненням аніонів і виділенням води можна представити схемою:



Цей процес аналогічний поліконденсації гелю кремнієвої кислоти при твердненні рідкого скла і кислототривкого цементу.

Основні структурні елементи фосфатів – аніони  $PO_4^{3-}$  утворюють тетраедри близькі за кристалохімічними параметрами до силікат-іонів  $SiO_4^{4-}$ . Так, іонні радіуси у  $Si^{4+}$  і  $P^{5+}$  відповідно рівні 0,39 і 0,34 мм, середня відстань між атомами Si – O – 1,62 мм, P – O – 1,55 мм.

Перші фосфатні в'язучі – *цинкофосфатне* і *силікатне* – почали застосовуватися в стоматологічній практиці. Цьому сприяли пластичність утвореного ними тіста, зручні строки тужавлення, достатня механічна міцність, опір стиранню, постійний об'єм при твердненні, стійкість до дії слини і харчових продуктів.

*Цинкофосфатне в'язуче (фосфатв'язуче)* отримують випалом до 1200...1350° С шихти, складеної із оксидів цинку (75...90%), магнію (8...13%) і кремнезему (2...5%). Інколи у склад шихти вводять 2,5±0,5% оксиду вісмуту. Для зниження температури випалу застосовують добавку фтористого мінералізатора. Отриманий спік подрібнюють до повного проходження через сито №008. В процесі випалу укрупнюються частинки ZnO, що сповільнює строки тужавлення і покращує технічні властивості в'язучого. Замішувачем для цинкофосфатного в'язучого служить частково нейтралізована ортофосфорна кислота з густиною 1,70...1,78 г/см<sup>3</sup>.

В результаті тверднення цинкофосфатного в'язучого утворюється важкорозчинний фосфат цинку  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Початок тужавлення в'язучого настає не раніше 2...4 хв, кінець

– не пізніше 6...10 хв. Границя міцності при стиску – 70...150 МПа при зберіганні у вологому середовищі на протязі 1...7 діб, при згині – не менше 10 МПа, стиранисть у воді не більше 0,012 г/см<sup>2</sup>.

*Силікатне в'язуче* отримують випалом шихти до повного розплавлення з різким охолодженням у воді. Склад шихти у %: SiO<sub>2</sub> – 29...47; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20...35; CaO – 1,5...10; R<sub>2</sub>O – 8...14; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0...7; F – 5...15. До складу шихти можуть вводитися добавки оксидів цинку, літію, бору та ін.

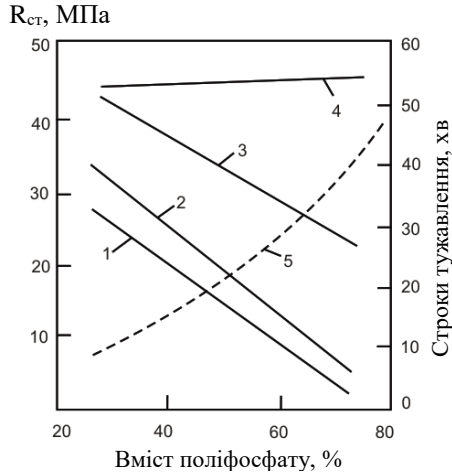
Так як і цинкофосфатне силікатне в'язуче замішується частково нейтралізованою фосфорною кислотою. В процесі його тверднення утворюються гелі кремнекислоти і фосфату алюмінію.

За останні роки розроблений ряд швидкотверднучих і високоміцних фосфатних в'язучих композицій. До них відносять перш за все *магнійамонійфосфатні в'язучі*, тверднення яких обумовлено взаємодією оксиду магнію з водними розчинами амонійфосфатів. Використання у в'язучих системах амонійфосфатів істотно покращує їх фізико-механічні характеристики. Оксид магнію випалюють при температурі вище 1300° С. Вплив складу магнійамонійфосфатних цементів на кінетику наростання міцності показаний в табл. 1.15 і на рис.1.23.

Таблиця 1.15

Вплив складу на міцність магнійфосфатного в'язучого

Співвідношення MgO/амонію фосфат	Міцність при стиску, МПа		
	1 год	5 год	24 год
1/4	1	3,5	6,5
3/7	1	4,5	7,0
2/3	7	11	12
1	10	18	19
3/2	15	22	22



**Рис. 1.23.** Строки тужавлення магнезіально-амонійфосфатних в'яжучих (пунктирна лінія) і міцність при стиску ( $R_{ст}$ ) бетонів на їх основі: 1 – через 2 год; 2 – 1 доба; 3 – 7 діб; 4 – 28 діб; 5 – строки тужавлення

Магнезіально-амонійфосфатні в'яжучі характеризуються стійкістю до дії високих (більше  $1000^{\circ}\text{C}$ ) температур.

Крім оксиду магнезію і амонійфосфату до складу в'яжучих можливо введення доломіту, золи та ін.

Фосфатні в'яжучі можна отримувати з участю багатьох полімінеральних матеріалів природного і техногенного походження.

Основним критерієм в'яжучих властивостей полімінеральних матеріалів при фосфатному твердненні є сумарний вміст основних оксидів:

$$S = CaO + MgO + K_2O + Fe_2O_3(FeO)$$

При вмісті основних оксидів вище 50% має місце "холодне отвердження" відповідних фосфатних систем. При перевазі кислотних оксидів тверднення відбувається при нагріванні до температури  $300...400^{\circ}\text{C}$ . Деякі високолузні силікати такі як нефелін, в яких вміст основних оксидів складає 25...30%, але більша частина з них представлені лугами, також

виявляють в'язучі властивості при кімнатній температурі. Міцність деяких в'язучих систем, що включають гірські породи за даними Л.Г. Судакаса наведена в табл. 1.16.

Таблиця 1.16

Міцність фосфатних цементів з використанням гірських порід

Порода	Сума основних оксидів, %	Міцність при стиску, МПа					Тверднення при нагріванні до 300° С
		Тверднення при кімнатній температурі, МПа					
		1 доба	3 доби	7 діб	28 діб		
Олівініт	54,95	8	16,5	19,3	33,0	-	
Габбро	39,27	-	-	-	-	22,0	
Лабрадорит	23,75	-	-	-	-	41,3	
Полевой шпат	21,23	-	-	-	-	33,0	
Нефелін	24,55	8,4	9,2	10,1	10,1	-	
Вебстерит	49,82	24,9	41,58	44,22	49,72	-	

**Примітка.** Для всіх в'язучих систем прийнято рідинно-тверде відношення Р/Т=0,35 і в якості замішувача використана 50% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>.

Поряд зі складом на умови проявлення в'язучих властивостей, впливають дисперсність і поверхнева активність твердих компонентів. Так, глини і каоліни, незважаючи на переважний вміст у них кислих оксидів алюмінію і кремнію, завдяки їх високій дисперсності володіють достатньою реакційною здатністю і тверднуть при замішуванні ортофосфорною кислотою при кімнатній температурі. Такі суміші набули поширення у складі вогнетривких мас, а також при зміцненні ґрунтів.

Перспективні для отримання фосфатних в'язучих з гірських порід є базальти. *Базальтофосфатні в'язучі* тверднуть при нагріванні до температури 250° С, при цьому міцність при стиску може перевищувати 50 МПа.

Високі технічні властивості характерні для в'язучих систем на основі тальку – шаруватого магнезійного силікату з вмістом MgO близько 30%. Такі в'язучі тверднуть при температурі 140° С і дають можливість отримувати матеріали з

міцністю при стиску більше 200 МПа і вогнетривкістю 1450° С. Ці показники покращуються при гарячому пресуванні. *Талькофосфатні матеріали* мають високі електроізолюючі властивості.

*Слюдофосфатні матеріали*, отримують при взаємодії слюдяних мінералів з ортофосфорною кислотою. Вони знаходять широке застосування в електротехніці. Мелений слюдяний мінерал – флогопіт, замішаний ортофосфорною кислотою, твердне при температурі 170° С на протязі 20 хв, при 200° С – через 3 хв. Міцність при стиску через 1 год обробки при температурі 600° С досягає 97 МПа.

Зроблені фосфатні в'яжучі з використанням ряду промислових відходів – піритних недогарків, золи, шлаків та ін. Залежно від хімічного складу вони можуть тверднути при нормальній температурі або при нагріванні. При необхідності до складу в'яжучих композицій можуть вводитися добавки активних компонентів – оксидів магнію, міді, заліза та ін. Наприклад, відходи мідно-нікелевого виробництва, доповнені оксидом міді, після випалу при температурі 900° С і тонкого помелу дають можливість отримати матеріал з міцністю до 200 МПа.

**Фосфатні бетони.** На основі фосфатних в'яжучих отримують бетони спеціального призначення і зокрема вогнетривкі, що характеризуються високою термічною стійкістю та низькою стиранністю. Такі бетони виготовляють із застосуванням ортофосфорної кислоти або ортофосфатів з різним ступенем заміщення. Тонкомолотими наповнювачами слугують високоглиноземисті порошки з вогнетривких кварцевих та високоглиноземистих матеріалів: динасу, шамоту, корунду та ін. При нагріванні ортофосфорна кислота вступає в реакцію з ними, утворюючи високовогнетривкі зв'язки. Вогнетривкість, наприклад, динасофосфатних матеріалів досягає 1750° С, а температура початку деформацій – 1660° С. Бетони на алюмофосфатних зв'язках застосовують при температурах до 1600...1800° С. Їх міцність на стиск досягає 70 МПа. Після нагрівання до 800° С зниження міцності не спостерігається. Термічна стійкість таких бетонів становить 40...60 водних теплових змін при початковій температурі 800° С. На відміну від жаростійких бетонів на інших в'яжучих

алюмофосфатні бетони замість вогневої усадки після нагрівання до максимальної температури характеризуються розширенням (до 0,20 %).

Типові показники *шамотфосфатних бетонів*:

- міцність при стиску після сушки при температурі 300° С – 40МПа,
- після випалу при температурі 800° С – 80 МПа,
- після випалу при температурі 1500° С – до 145 МПа,
- усадка після сушки – до 0,3...0,6%,
- вогнетривкість – до 1750° С,
- температура початку деформації під навантаженням – до 1450° С.

Високі вогнетривкі і фізико-механічні властивості мають *корундові, магнезійні та цирконійфосфатні бетони*, отримані з використанням різних видів фосфатних зв'язок (табл. 1.16).

Таблиця 1.16

Властивості цирконійфосфатних бетонів

Вид зв'язки	Міцність при стиску, МПа, при термообробці			Термостійкість (1300° С – повітря), тепломіни при термообробці	
	100° С	800° С	1600° С	100° С	1600° С
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,0	92	130	13	6
Al <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50	79	106	33	12
Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	62	59	111	47	3
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	51	45	-	40	-
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	35	21	106	66	27

Використання фосфатних в'язучих дозволяє отримувати жаростійкі бетони, що зберігають при високих температурах сталість об'єму без збільшення кількості рідкої фази та необхідну стійкість вогнетривких виробів та футеровок. Їх застосовують в якості футеровки повітрянагрівачів доменних печей, стінок вертикальних каналів мартенівських печей, індукційних печей для плавки срібла, цинку, міді, алюмінієвих сплавів та ін.

Фосфатні в'язучі все більш широко застосовують в електротехніці і електроніці при виготовленні матеріалів зі



спеціальними магнітними властивостями, покриттів і адгезивів, декоративних матеріалів, зміцнення ґрунтів та ін.

## 1.8 Бетони на основі сірчаних в'язучих

Сірчані в'язучі – термопластичні матеріали, які отримують, вводячи в розплавлену сірку добавки тонкодисперсних наповнювачів і пластифікаторів. Як наповнювачі застосовують мелені кварцовий пісок, базальт, діабаз, андезит та інші кислотостійкі матеріали, пластифікатори – тіокол, термоплен та ін.

При оптимальному ступені наповнення сірка переходить у більш однорідний і дрібнокристалічний стан, що забезпечує більш високі показники міцності сірчаних в'язучих і бетонів. Питома поверхня наповнювачів знаходиться в межах 2500...3000см<sup>2</sup>/г. Для зниження горючості сірчаних в'язучих в їх склад вводять добавки антипіренів.

Температура плавлення сірки 112,8° С, займання сірки відбувається при температурі 247...266° С. До 95,6° С стійка зазвичай жовта сірка з густиною 2,07 г/см<sup>3</sup>, що кристалізується в ромбічній системі. При температурі вище 95,6° С утворюються стійкі кристали моноклінної сірки. При охолодженні тверда фаза містить сірку двох типів: моноклінну та ромбічну. Кристали ромбічної сірки у звичайних умовах є більш стійкими на повітрі і не розчиняються у воді. Вони також погано розчиняються в спирті і ефірі, легше в бензолі та нафті, найкраще – у сірководні. Міцність сірчаного в'язучого на стиск становить 40...55 МПа, на згин 8...12 МПа.

Оптимальний температурний інтервал, у якому міцність сірки максимальна, 30...40° С. З часом моноклінна сірка перетворюється в орторомбічну, що супроводжується зростанням міцності.

Сірка піддається дії лугів. Вона реагує з Ca(OH)<sub>2</sub> і CaCO<sub>3</sub>, при цьому в присутності води утворюються кристалічні продукти реакції, що викликають збільшення об'єму і знижують міцність сірчаних бетонів. Негативно на міцність затверділої сірки впливає також сірководень.

Для отримання сірчаного в'язучого найбільш ефективна алотропна форма сірки, що отримала назву пластичної або полімерної. Вона утворюється при різкому охолодженні сірки, розплавленої при 130...200° С. Молекули *полімерної сірки* утворюють довгі спіралі, що містять 10<sup>4</sup>...10<sup>5</sup> атомів і мають масу 18-73 тис.у.о. При звичайній температурі полімерна сірка поступово переходить у звичайну ромбічну форму і для її стабілізації вводять деякі добавки – галогени, терпентин, соснову олію та ін. Полімерна сірка нерозчинна в органічних розчинниках, має більш високу міцність і кращу адгезію до мінеральних заповнювачів і наповнювачів.

На основі сірчанних в'язучих отримують кислотостійкі бетони та інші антикорозійні композиції.

При отриманні хімічно стійких бетонів сірчане в'язуче нагрівають до 145...155° С та змішують із заповнювачами. Оптимальні склади сірчанних бетонів у % за масою знаходяться в наступних межах: сірка – 12...15, щебінь – 50, пісок – 22...24, наповнювач – 11...12, пластифікуючі добавки – 2.

Бетони на основі сірчаного в'язучого характеризуються середньою густиною 2300...2400 кг/м<sup>3</sup> і границею міцності на стиск 30...35 МПа. Сірчаний бетон набирає основну міцність менш, ніж за 1 добу. Відношення міцності на розтяг при згині до міцності на стиск для нього становить приблизно 1:6, в той час як у цементного бетону цей показник коливається в діапазоні 1:8...1:10. Основні фізико-механічні властивості сірчанних бетонів за даними В.С. Рамачандран наведені нижче:

міцність на стиск, МПа	28...70
міцність на розтяг, МПа	2,8...8,3
модуль пружності, МПа·10 <sup>-3</sup>	20...45
коефіцієнт температурного розширення, 1/°С(·10 <sup>-6</sup> )	8...35
теплопровідність, Вт/(м·°С)	0,4...2

Для зменшення внутрішніх напружень, що виникають у результаті алотропних переходів сірки під дією температурних перепадів, впливу сонячної радіації, у сірчані в'язучі та бетони вводять пластифікуючі та структуруючі добавки.

Пластифікатори забезпечують також значне поліпшення деформативних властивостей бетону.

До позитивних особливостей сірчаних бетонів належать здатність затвердівати при від'ємних температурах і під водою, можливість повторного використання при нагріванні. Вони мають високу стійкість до кислот і солей, підвищену водонепроникність, при оптимальних складах достатню атмосферо- і морозостійкість. Крім технічної сірки для виробництва сірчаних бетонів можуть використовуватися сірковмісткі відходи промисловості і сірчані руди. Без істотної втрати міцності сірчані бетони можуть експлуатуватися при температурі до 80° С. Подальше збільшення температури приводить до різкого падіння міцності, яка при 110° С становить близько 50% початкової.

Міцність сірчаних бетонів істотно знижується при циклічній зміні температури. Підвищення їх стійкості при температурних впливах досягається при введенні наповнювачів, що містять сульфід заліза.

Для сірчаних бетонів характерна висока повзучість, обумовлена поліморфними перетвореннями сірки під напругою і переміщенням кристалів. Сірчані бетони мають більш високу межу витривалості, ніж цементні.

По хімічній стійкості сірчані бетони не поступаються більшості видів полімербетонів, а по вартості, як правило, значно дешевші. При достатній щільності сірчані бетони захищають арматуру від корозії. Для підвищення їх ударної міцності, а також міцності при розтягуванні і згині вводять скляні волокна, а також волокна з полімерних матеріалів.

З сірчаних бетонів можливе виготовлення як збірних, так і монолітних конструкцій. Їх можна застосовувати при різних видах ремонтних робіт.

Приготування сірчаних бетонів здійснюють у змішувачі при підвищеній температурі. Заповнювачі і мінеральне борошно підігрівають у сушильному барабані до 160°С ± 5° С. В змішувач подається розплавлена сірка з полімерними пластифікуючими добавками. Вироби можуть виготовлятися з допомогою віброформування. Форми нагрівають до 140...150° С.

## 2. БЕТОНИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ

До основних бетонів даної групи відносяться бетони на основі асфальтових і дьогтевих в'язучих, а також синтетичних полімерів.

### 2.1. Асфальтові і дьогтеві бетони

#### 2.1.1. Бітумні, дьогтеві та композиційні в'язучі

*Бітумні в'язучі* речовини складаються з високомолекулярних вуглеводнів нафтового, метанового і ароматичного рядів та продуктів їх взаємодії з киснем, сіркою, азотом. Елементарний хімічний склад всіх видів бітуму досить близький: 70...85% вуглецю, 10...15% водню, 5...10% кисню, 1...5% сірки, до 1% азоту та незначна кількість деяких металів (V, Ni, Co, Fe, U) у вигляді складних комплексів. Типовими для бітумів є функціональні групи: OH, -CH=CH-, COOR, COO, COOH. Про якісний склад вуглеводнів, що входять у бітуми дозволяє судити відношення C/H, для нафтових вуглеводнів воно вище ніж у парафінових, для ароматичних вище ніж у нафтових.

Відмінності у властивостях бітумів, їх фізичному стані пов'язані з різним вмістом окремих груп вуглеводнів: масел, смол, асфальтенів, карбенів, карбоїдів, асфальтогенних кислот і їх ангідридів, парафінів. Приблизний груповий склад бітуму: масла 40...60, смоли 20...40, асфальтени 10...25, карбени і карбоїди 1...3, асфальтогенні кислоти та їх ангідриди – 1%.

*Масла* складаються з вуглеводнів з молекулярною масою 300...800. Вони надають бітумам текучість, збільшують випаровуваність та знижують температуру розм'якшення.

*Смоли* складаються в основному з гетероциклічних ароматичних вуглеводнів з молекулярною масою 600...1000. Ці сполуки поверхнево-активні, вони мають гарну адгезію до кам'яних матеріалів, утворюючи водостійкі плівки. Вмістом смол зумовлена пластичність і еластичність бітумів. Під впливом окислювачів і адсорбентів смоли ущільнюються з утворенням асфальтенів.

*Асфальтени* відрізняються від смол значно вищою (у 2...3 рази) молекулярною масою. Для більшості бітумів при нормальній температурі вони являють собою тверді тіла. Вміст асфальтенів визначає температурну стійкість, в'язкість і твердість бітумів.

*Карбени* і *карбоїди* за складом і властивостями близькі до асфальтенів, але містять більше вуглецю. Вони зустрічаються переважно у крекінг-бітумах.

*Асфальтенові кислоти* та їх ангідриди – найбільш полярні і активні компоненти бітумних в'язучих. Зі збільшенням їх вмісту поліпшується адгезія в'язучих і особливо – до карбонатних матеріалів.

*Парафіни* – тверді метанові вуглеводні, вміст яких залежить у бітумах від складу вихідної нафти. При вмісті парафінів у бітумі до 3,5% вони не мають істотного впливу на його властивості, при більшому вмісті знижуються його розтяжність, температура переходу в рідкий стан, підвищується температура затвердіння.

Структуру бітумів розглядають з позицій міцелярної і макромолекулярної теорій.

Відповідно до більш ранньої міцелярної теорії основними структурними елементами бітуму вважають колоїдні утворення – *міцели*, що включають асфальтени, оточені смолами. Міцели суспенговані у масляному середовищі. Залежно від вмісту окремих компонентів бітум утворює різні дисперсні структури (гель, золь, золь-гель) з певними фізико-механічними властивостями.

З позицій сучасної макромолекулярної теорії бітуми є розчинами сумішей високомолекулярних вуглеводнів і їх похідних. Залежно від складу і зовнішніх умов (температури, тиску) бітуми можуть перебувати в різних структурно-морфологічних станах, проходячи послідовно всі стадії від справжніх і колоїдних розчинів до пластичних і твердих тіл. При температурі нижче температури розм'якшення відбувається розвиток процесів асоціації структурних одиниць і формується структура пластичного аморфного тіла. При температурі нижче температури крихкості бітуми є твердими тілами, де поряд з аморфними речовинами у склоподібній нестабільній формі

можуть бути присутніми кристалічні речовини, а також деяка кількість речовин (масел і низькоплавких смол), які ще не втратили пластичність. Зазначені процеси зміни структурних станів термодинамічно оборотні і для кожного бітуму відбуваються в певних температурних межах. На фізико-хімічні та реологічні властивості бітумів впливає не тільки співвідношення основних груп вуглеводнів (масел, смол і асфальтенів), але і їх будова, рухомість, наявність функціональних груп.

Для виробництва нафтових бітумів найкращою сировиною є важкі малопарафіністі нафти.

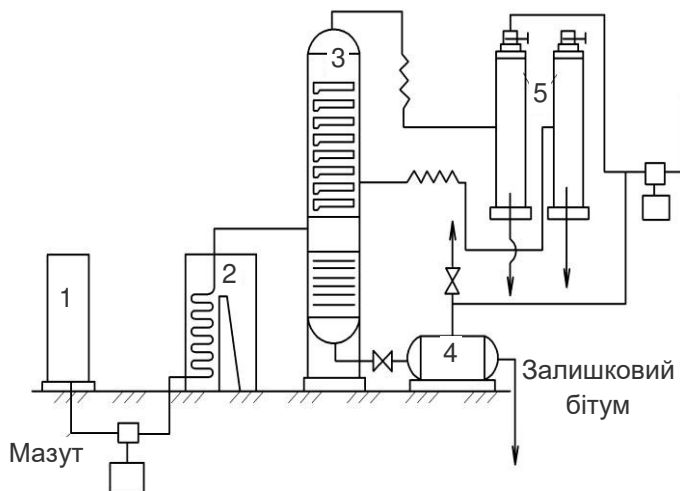
*Нафтові бітуми* отримують як кінцеві продукти прямої перегонки чи крекінгу нафти.

Залежно від способу одержання розрізняють два основних види нафтового бітуму – залишковий і окислений (рис. 2.1). Залишковий бітум утворюється як залишок після відгонки масел з мазутів та гудронів (рис. 2.1). Вихід залишкового бітуму при перегонці ароматичних нафт може досягати 15%. Залишкові бітуми вміщують асфальтени в невеликій кількості, тому мають в'язку консистенцію і відносяться до найбільш м'яких сортів.

Окислений бітум одержують шляхом окислення повітрям гудронів чи залишкових бітумів при температурі 180...280° С (рис. 2.2). Під дією кисню при такій температурі проходять складні реакції конденсації, що приводять до збагачення бітуму асфальтенами за рахунок зниження частки масел і смол. Збільшення частки асфальтенів в окислених бітумах веде до відповідної зміни їх фізико-механічних властивостей – підвищення температури розм'якшення та спалаху, зменшення пенетрації та розтягу.

Для виробництва *крекінгових бітумів* використовують нафтопродукти, які піддаються дії високих температур (до 450° С) і тиску (до 5 МПа). Сировина розпадається на більш легкі і стійкі вуглеводні і на продукти розпаду, що утворюють асфальтенсмолисті речовини. Залишкові крекінг-бітуми отримують шляхом перегонки під вакуумом крекінг-залишків та окисленням тих же залишків в кубових або трубчастих установках

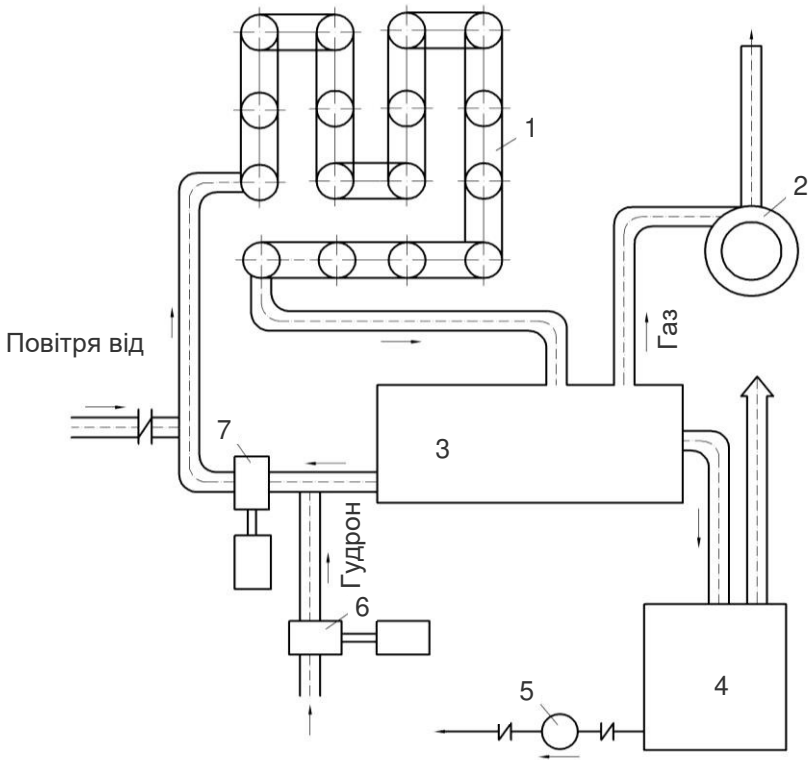
повітрям (рис. 2.2). Крекінг-бітуми мають невисоку атмосферостійкість і розтяжність.



**Рис. 2.1.** Технологічна схема виробництва залишкового бітуму:

- 1 – мірний вимірювач для сировини; 2 – трубчаста піч;
- 3 – вакуумна колона; 4 – бак для готового продукту;

*Природні бітуми* найчастіше просочують деякі (асфальтові) гірські породи (вапняки, доломіт, піщаники). Вилучення бітуму з асфальтових порід доцільне лише, коли його вміст становить не менше 10...15%. З цією метою застосовують після подрібнення породи виварювання бітуму за допомогою гарячої води або екстракцію органічними розчинниками. При меншому вмісті бітумів у породах їх переробляють в порошок і використовують для отримання асфальтових мастик і бетонів.



**Рис. 2.2.** Технологічна схема окислення бітуму на безперервно діючій трубчастій установці:

- 1 – реактор; 2 – циклонна піч для спалювання газу;
- 3 – сепаратор; 4 – бак для готового продукту; 5, 6, 7 – насоси

Бітуми – термопластичні матеріали і їх механічні властивості змінюються в широких межах при переході від рідкого стану до твердого. Під впливом навантажень в бітумах виникають одночасно пружні і пластичні деформації. У зв'язку з тим, що розвиток оборотних і необоротних деформацій підпорядковується різним закономірностям, загальна картина поведінки бітумів може бути досить складною.



Для опису поведінки бітумів під дією навантажень І.М. Руденська та А.В. Руденський запропонували рівняння:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\varphi} \tau^p, \quad (2.1)$$

де  $\varepsilon$  – деформація;

$\sigma$  – напруження;

$\varphi$  – модуль опору;

$\tau$  – час;

$p$  – показник ступеня пластичності матеріалу.

При  $p=0$  рівняння перетворюється в закон Гука для ідеально пружних тіл, при  $p=1$  – в закон Ньютона для ідеальних рідин.

При низьких температурах і коротких термінах завантаження усі бітуми поведуться як пружні тіла. Модуль деформації в цьому випадку ідентичний модулю пружності і має для всіх бітумів значення близько  $3 \cdot 10^3$  МПа. Зі збільшенням температури, тривалості дії навантаження і її величини модуль деформації бітумів істотно збільшується.

Однією з найважливіших будівельно-технологічних властивостей бітумів, від якої залежать умови приготування і ущільнення асфальтових бетонів а також інших матеріалів на його основі та поведінка їх в конструкціях, є в'язкість. В'язкість бітумів значною мірою визначається їх складом і структурою, в першу чергу – вмістом асфальтенів і їх середньою молекулярною масою.

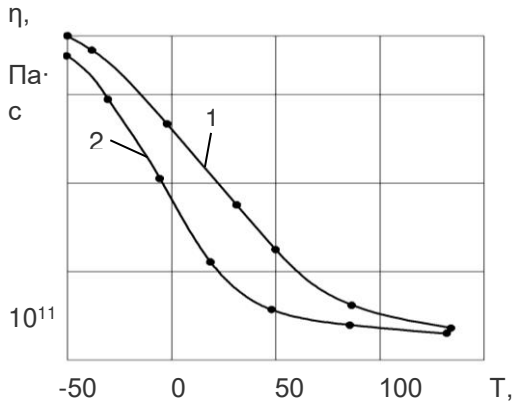
В'язкість розчинів високомолекулярних сполук до яких можна віднести і бітуми, пропорційна молекулярній масі розчиненої сполуки:

$$\eta = K\mu^a, \quad (2.2)$$

де  $\mu$  – молекулярна маса;

$a$  і  $K$  – константи, що залежать від властивостей високомолекулярної сполуки.

Вплив температури на в'язкість бітумів у широкому діапазоні показано на рис. 2.3.

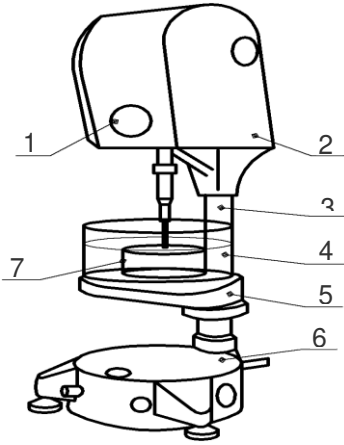


**Рис. 2.3.** Залежність в'язкості бітуму від температури: 1 – бітум БНД 60-90;

При аналізі зміни в'язкості бітумів необхідно враховувати не тільки температуру, але і рівень діючого навантаження. В'язкість бітумів змінюється в часі в результаті комплексу фізико-хімічних процесів або “старіння”. Старіння бітумів, що проходить під впливом кисню і температури, зводиться до утворення з коагуляційної структури жорсткої просторової структури асфальтенів з подальшим її знеміцненням і руйнуванням.

В'язкість твердих і в'язких бітумів характеризується умовним показником – глибиною проникнення стандартної голки (*пенетрацією*) при дії на неї вантажу масою 100 г протягом 5 с при температурі 25° С і при 0° С (маса 200 г) протягом 60 с. Пенетрацію вимірюють у градусах (1°=0,1 мм) на спеціальних приладах – пенетрометрах (рис. 2.4).

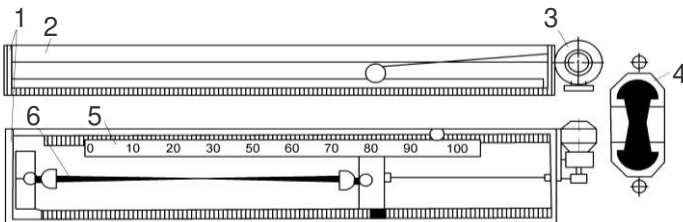
В'язкість рідких бітумів визначають за допомогою стандартного віскозиметра за часом витікання 50 мл в'язучого через калібрований отвір стандартного діаметра.



**Рис. 2.4.** Автоматичний пенетрометр для визначення глибини проникання голки в бітум:

- 1 – окуляр для спостереження за відліками;
- 2 – автоматичний пристрій для занурення голки в бітум;
- 3 – голка зі стержнем;
- 4 – кристалізатор з водою;
- 5 – установочний столик;
- 6 – підставка;
- 7 – чашечка з бітумом

Для оцінки міцнісних властивостей бітумів в умовах розтягування проводять випробування на деформативність (*дуктильність*) при 25° С і швидкості розтягування 50 мм/хв. Рекомендується також визначати деформативність бітумів при 0° С. Показником деформативності бітуму служить довжина нитки бітуму в момент розриву, см. Випробування проводять на дуктилометрі (рис. 2.5) при швидкості деформації  $v=8,3 \cdot 10^{-3}$  м/с (5 см/хв). Деформативність бітуму, як і в'язкість, залежить від його складу, характеру структури і температури. Високі пластичні властивості в'язких бітумів спостерігаються при значному вмісті смол, оптимальному вмісті асфальтенів і незначному вмісті карбенів і карбоїдів. Зі збільшенням в'язкості деформативність бітумів зменшується.



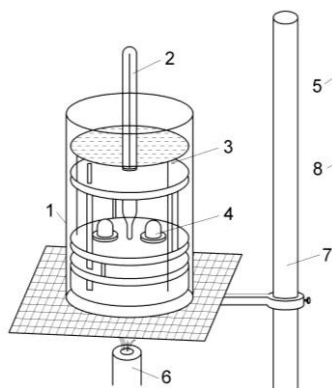
**Рис. 2.5.** Дуктилометр:

- 1 – посудина;
- 2 – рівень води;
- 3 – електродвигун;
- 4 – в'язуче;
- 5 – лінійка;
- 6 – нитка в'язучого в момент розриву

Різниця між температурою розм'якшення ( $T_p$ ) і температурою крихкості ( $T_{кр}$ ) характеризує умовний інтервал пластичності бітумів (ІІІ):

$$ІІІ = T_p - T_{кр} \quad (2.3)$$

Температура розм'якшення, яка визначається на приладі «Кільце і куля» (рис. 2.6), відповідає в'язкості бітуму, рівній приблизно  $1 \cdot 10^3$  Па·с. Вона зростає при підвищеному вмісті асфальтенів і смол.



**Рис. 2.6.** Прилад «Кільце і куля» для визначення температури розм'якшення бітуму: 1 – скляний стакан; 2 – термометр; 3 – підставка стандартна; 4 – кільце та шар; 5 – початкове положення кулі до нагріву; 6 – газовий пальник; 7 – штатив; 8 – положення кулі в момент нагріву

За температурою крихкості приймають температуру, яка визначається на приладі Фрааса в момент появи першої тріщини на бітумі при згинанні пластинки. Чим нижче температура крихкості бітумів, тим вище тріщиностійкість матеріалів на їх основі.

В технології бітумних матеріалів враховують температуру спалаху бітумів. Для в'язких і твердих бітумів вона повинна бути не нижче 180...200, рідких середньогустіючих – 37...60 і повільно густіючих – 100...110° С.

Пенетрація, деформативність і температура розм'якшення – основні нормовані властивості бітумів, що використовуються в різних галузях будівництва.

Залежно від призначення розрізняють дорожні, будівельні, покрівельні і спеціальні бітуми. Основні стандартні вимоги до дорожніх та будівельних нафтових бітумів приведені в табл. 2.1, 2.2.

Таблиця 2.1

Основні вимоги до нафтових дорожніх бітумів

Найменування показника	Норма для бітуму марок								
	БНД 200/300	Б11Д 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Глибина проникнення голки, 0,1 мм:									
при 25° С	201-300	131-200	91-130	61-90	40-60	201-300	131-200	91-130	60-90
при 0° С, не менше	45	35	28	20	13	24	18	15	10
Температура розм'яшення по кільцю та кулі, ° С, не нижче	35	40	43	47	51	33	38	41	45
Розтяжність, см, не менше									
при 25° С	-	70	65	55	45	-	80	80	70
при 0° С	20	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-
Температура крихкості, ° С, не вище	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6
Температура спалаху, ° С, не нижче	220	220	230	230	230	220	230	240	240

продовження табл.2.1

Найменування показника	Норма для бітуму марок								
	БНД 200/ 300	Б11Д 130/ 200	БНД 90/ 130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/ 300	БН 130/ 200	БН 90/ 130	БН 60/90
Зміна температури розм'якшення після прогріву, ° С, не більше	7	6	5	5	5	8	7	6	6

Таблиця 2.2

Основні вимоги до будівельних, покрівельних та ізоляційних бітумів

Марка бітуму	Температура розм'якшення, ° С, не менше	Глибина проникнення голки, 0,1 мм при температурі 25° С, не менше	Розтяжність при температурі 25° С	Температура спалаху, ° С не нижче
Бітуми нафтові будівельні				
БН 50/50	50	41...60	40	230
БН 70/30	70	21...40	3,0	240
БН 90/10	90	5...20	1,0	240
Бітуми нафтові покрівельні				
БНК 40/180	37...44	160...210	не нормується	60
БНК 45/190	40...50	160...220		60
БНК 90/130	85...95	25...35		70
Бітуми нафтові ізоляційні				
БНІ – ІV-3	65...75	30...50	4,0	250
БНІ – ІV	75...85	24...40	3,0	250
БНІ – V	90...100	20...40	2,0	240

Для рідких бітумів однією з найважливіших властивостей є швидкість формування їх структури, залежно від якої їх поділяють на три класи: швидко густіючі (ШГ), густіючі із середньою швидкістю (СГ) і повільно густіючі (ПГ).

Адгезійні властивості бітуму, що впливають на довговічність бітумно-мінеральних матеріалів, характеризуються його активністю, тобто здатністю до міцного зчеплення з поверхнею мінеральних часток. Активність бітумів залежить від вмісту в них поверхнево-активних сполук – асфальтенових кислот і їх ангідридів. Недостатня активність бітумів в необхідних випадках компенсується добавками поверхнево-активних речовин, які поділяють на катіоно- та аніоноактивні. У катіоноактивних ПАР вуглеводнева частина молекул входить до складу катіона, в аніоноактивних – до складу аніону. До перших належать аміни та їх солі, чотиризаміщені амонієві основи, до других – органічні кислоти та їх похідні. Катіоноактивні ПАР забезпечують підвищене зчеплення бітумів з усіма гірськими породами, але особливо ефективні з кислими, аніоноактивні підвищують зчеплення з карбонатними породами.

Витрата катіоноактивних ПАР становить 0,5...2% від маси бітуму, аніоноактивних – 3...5%. Значна кількість ПАР входить до складу смол твердих видів палива. Для покращення адгезійної здатності бітумів до них додають 7...12% смол твердих видів палива. Деякі ПАР підвищують стійкість бітумів до старіння.

Бітуми – гідрофобні матеріали, незмочувані і нерозчинні у воді, інертні до водних розчинів мінеральних солей і кислот, що дозволяє їх широко застосовувати для гідроізоляційного та антикорозійного захисту. Агресивно впливають на ці матеріали лужні розчини (вже 10%-ний розчин луку викликає омилення бітуму) і сильно концентровані кислоти, що мають окислювальну здатність.

Бітуми добре розчиняються в органічних розчинниках особливо неполярного типу (дихлоретані, уайт-спирті, хлороформі та ін.).

Збільшення полярності бітумів і поліпшення адгезійних властивостей досягається не тільки введенням ПАР, як зазначено вище. З цією метою можлива обробка бітумів ультразвуком, яка веде до руйнування асфальтенових комплексів. При використанні бітумів, оброблених ультразвуком, істотно збільшується міцність асфальтобетонів, на 20...30% зростає їх водостійкість.

Для пластифікації бітуму, зниження його температури крихкості, розширення інтервалу пластичності застосовують добавки пластифікатори, в якості яких використовують рідкі фракції нафти або кам'яновугільної смоли, багаті ароматичними сполуками.

Спеціальні добавки можуть підвищувати або зменшувати в'язкість бітуму. У першому випадку застосовують природні тугоплавкі бітуми-асфальтити, гумову крихту, у другому розріджують бітуми нафтою, продуктами вуглехімічної промисловості.

Поліпшення деформативних властивостей бітумів, розширення інтервалу їх пластичності і поліпшення адгезійних властивостей забезпечується також окисленням нафтової сировини в присутності добавок окисленого петролатуму, кубових залишків виробництва синтетичних жирних кислот і деяких інших речовин, що містять важкі вуглеводні. З цією ж метою застосовують добавки синтетичних смол і каучуків в кількості 2...5% за масою.

У будівництві автомобільних доріг знаходять застосування *сірчанобітумні в'язучі*. При температурі 130...140° С у бітумі добре диспергується до 20% сірки. Сірка плавиться при 119° С і має більш низьку в'язкість ніж бітум. Введення в бітум сірки сприяє суттєвому збільшенню його теплостійкості, підвищенню твердості. При обробці бітуму сіркою утворюються полісульфідні сполуки, які переходять у циклічні сульфідні з утворенням міжмолекулярних поперечних зв'язків. При високих температурах (вище 200° С) сірка діє на бітум аналогічно кисню, сприяючи підвищенню вмісту асфальтенів. При отриманні сірчанобітумних в'язучих



необхідно враховувати можливість виділення токсичних газів при нагріванні сірки з бітумом, а також горючість сірки.

Для підвищення еластичності, температури розм'якшення, міцності та довговічності бітумів ефективними добавками є гумокаучукові речовини. Так, при співвідношенні гуми і бітуму 1:1 відносно видовження збільшується більше ніж у 2 рази, еластичність майже у 3 рази, опір розриву зростає до 0,8 МПа, температура розм'якшення до 120° С, а температура крихкості знижується до -20° С. Цей суттєвий ефект значною мірою пояснюється утворенням високооднорідної суміші і зв'язуванням частини масел у бітумах гумою, що запобігає їх випаровуванню і швидкому старінню матеріалу. Вміст гуми у гумобітумних в'язучих коливається від 5 до 30%, причому оптимальна їх концентрація збільшується зі зниженням в'язкості бітуму. Для виготовлення *гумобітуму* застосовують зазвичай подрібнену гуму зі старих автомобільних покришок, а також відходи виробництва. Отримання гумобітумного в'язучого полягає у сплавленні подрібненої гуми з бітумом при температурі 160...200° С і безперервному перемішуванні до повної гомогенізації. При механічних впливах у середовищі розплавленого бітуму гума девулканізується, набуваючи високої пластичності.

Для запобігання старіння, збереження міцності, еластичності, високої адгезії бітуму в присутності води запропоновано обробляти бітум SO<sub>3</sub>, нафтовими сульфонатами, карбоксилатами, AlCl<sub>3</sub>, гідрофобними ПАВ. Підвищення стабільності окислених бітумів до термо- і фотохімічного окислення забезпечується введенням в них 2...5% пічної сажі. Стійкість бітумів до впливу мікроорганізмів забезпечується введенням добавки 1...3% перманганату калію, 3...5% сульфату і нафтенату міді, солей або оксиду цинку, пентахлорфенілового ефіру та ін.

**Дьогтеві в'язучі.** До дьогтевих в'язучих належать конденсовані продукти деструктивної (без доступу повітря) перегонки твердих видів палива. Найбільшого поширення з дьогтьових в'язучих отримали продукти термічного розкладання кам'яного вугілля. У процесах розкладання

кам'яного вугілля при 800...900° С без доступу повітря (коксування, газифікація) поряд з коксом, коксовим газом, бензолом, аміаком та іншими хімічними продуктами отримують смоли (“*сирі дьогті*”). Вихід коксу складає 70...77%, газу 15...25%, бензолу та аміаку до 2%, смоли близько 10%. Кам'яновугільні смоли піддають фракційній розгонці, виділяючи легкі, середні, важкі і антраценові масла, отримуючи в залишку *пек*. Пек випускають трьох марок з температурою розм'якшення: А – 65...75° С, Б – 76...83° С, В – 135...150° С.

Дорожні дьогті отримують двома способами: безпосередньо під час дистиляції кам'яновугільної смоли (*залишковий дьоготь* або *м'який пек*) і шляхом змішування висококиплячих фракцій кам'яновугільної смоли і середньотемпературного пеку (*складений дьоготь*). Більшого поширення отримав другий спосіб.

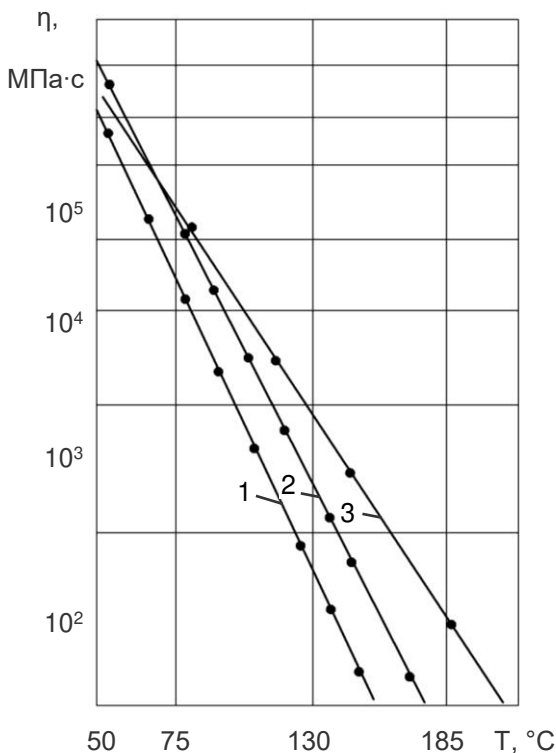
Склад і структура дьогтьових в'язучих більш складні, ніж бітумів. До складу кам'яновугільних смол входять ароматичні вуглеводні, гетероциклічні сполуки, їх похідні. До основних груп речовин, що містяться в кам'яновугільних смолах і дьогтях можна віднести: частинки вугілля, коксу, найбільш багаті вуглецем високомолекулярні сполуки, “вільний вуглець”, тверді смоли (типу асфальтенів у бітумах); пластичні смоли; масла, феноли, нафталін, антрацен. У смолах міститься до 15% води. Вміст нафталіну, що знижує в'язучі властивості смол в дорожніх дьогтях, не повинен перевищувати 4...7%, фенолів, розчинних у воді, токсичних сполук – 3...5%.

Кам'яновугільні дьогті, як і нафтові бітуми, можна вважати розчинами високомолекулярних сполук. Компоненти дьогтю утворюють складну дисперсну систему, середовищем в якій є масла, а дисперсною фазою – вільний вуглець і тверді смоли.

Кам'яновугільні дорожні дьогті поділяють на марки залежно від в'язкості. В'язкість дьогтів визначається стандартним віскозиметром за часом витікання проби 50 мл через отвори діаметром 5 або 10 мм при температурах 30 і 50° С. Для отримання складеного дьогтю заданої в'язкості змішують

разріджувач (масло) і пек в необхідній пропорції, що забезпечує необхідну для даної марки в'язкість.

Для дьогтів характерна порівняно низька пластичність, зумовлена невеликим вмістом в них в'язкопластичних компонентів і наявністю вільного вуглецю. Інтервал пластичності кам'яновугільних дьогтів становить в середньому 40° С, тоді як нафтових бітумів на 15...25° С вище.



**Рис. 2.7.** Залежність в'язкості кам'яновугільного дьогтю від температури:

- 1 – кам'яновугільний дьоготь; 2 – кам'яновугільний дьоготь, модифікований кам'яновугільним пилом; 3 – нафтовий бітум

Теплостійкість дьогтів менша ніж нафтових бітумів (рис. 2.7), що пояснюється їх більш грубою дисперсністю і підвищеною плавкістю смол. Зі збільшенням вмісту вільного вуглецю теплостійкість дьогтів підвищується. Для дьогтів характерна і більш низька водостійкість, внаслідок того, що вони містять в своєму складі водорозчинні речовини – феноли. Разом з тим, вміст фенолів і

деяких інших сполук, що є сильними антисептиками, надає

дьогтю виражені антисептичні властивості. Ця особливість дьогтів широко використовується в технології гідроізоляційних матеріалів.

Дьогтеві в'язучі мають значною мірою більш високі адгезійні властивості порівняно з нафтовими бітумами. Ця їх позитивна особливість пояснюється вмістом великої кількості речовин з полярними групами.

Старіння дьогтьових в'язучих відбувається значно інтенсивніше, ніж нафтових бітумів. Під дією сонячного світла і тепла масла, що входять до них, випаровуються в дорожньому покритті і частково полімеризуються. Внаслідок наявності ненасичених зв'язків високомолекулярні сполуки легко піддаються впливу кисню повітря і погодних факторів. Ряд токсичних речовин, що входять в дьогті, можуть мати шкідливий вплив на людину, тому санітарними нормами заборонено їх застосування для влаштування верхніх шарів покриттів в містах та селищах, а також для влаштування підлог у промислових і побутових будівлях.

Покращення властивостей дьогтьових в'язучих направлене, в основному, на підвищення їх в'язкості і погодостійкості, розширення інтервалу пластичності. З цією метою їх окислюють повітрям, підвищують вміст речовин, нерозчинних у толуолі, введенням середньотемпературного пеку, вводять також тонкодиспесні наповнювачі, змішують з нафтовим, а також природним в'язким бітумом або асфальтитом, невеликими кількостями синтетичних полімерів і каучуків, додають сірку.

**Композиційні в'язучі.** Характерні недоліки бітумних і дьогтьових в'язучих значною мірою усуваються при їхньому раціональному поєднанні. Композиційні бітумно-дьогтьові в'язучі мають підвищену біостійкість, атмосферостійкість, поліпшену клеючу здатність і меншу чутливість до температурних коливань. Найбільш поширені композиції, що містять 67...70% бітуму і 25...30% дьогтю. Можливі межі вмісту обох компонентів при отриманні їх гомогенної суміші розширюються при зниженні кількості вільного вуглецю в дьогтю і пеках і незначній концентрації парафінів у бітумах.

Різновидом дьогтебітумних в'язучих є гудрокам. *Гудрокам* – продукт спільного окислення в'язких бітумів або гудрону з антраценовим або важким кам'яновугільним (шпалопросочувальним) маслом у співвідношенні 1:1 при температурі 200...230° С. Гудрокам – твердий матеріал, його температура розм'якшення 75...130° С. На відміну від бітуму гудрокам забезпечує біостійкість органічних матеріалів, що просочуються, і має ряд інших поліпшених властивостей.

Оптимізація властивостей бітумних і дьогтьових в'язучих досягається поєднанням їх з полімерними добавками. Полімерні добавки поліпшують пружні властивості, розтяжність, когезію органічних в'язучих. Найбільше застосування знайшли епоксидні смоли, полівінілацетат, полістирол, синтетичні каучуки і латекс. З відходів промисловості частіше за інші використовують атактичний поліпропілен, поліетилен, кубові залишки ректифікації стиrolу та ін.

Всі полімерні добавки до бітумів і дьогтю можна розділити на дві категорії. До першої можна віднести полімери, макромолекули яких характеризуються схильністю до асоціювання, містять функціональні групи і можуть утворювати міцну просторову сітку в результаті взаємодії цих груп з асфальтенами і виникнення хімічних зв'язків. До другої групи належать полімери, макромолекули яких не виявляють схильності до асоціювання і здатні утворити сітку внаслідок переплетення ланцюгів.

Натуральні і синтетичні каучуки, що використовуються для приготування *полімербітумних* і *полімердьогтьових композицій*, належать, як правило, до другої категорії, термоеластоласти – до першої. Оптимальність молекулярної маси полімерів для приготування композиційних в'язучих пов'язана з сумісністю полімерів з бітумом або дьогтями, тобто рівномірністю і дисперсністю розподілу полімеру в масі в'язучих. Вивчення добавок лінійних і сітчастих полімерів показало, зокрема, що бітуми не поєднуються з ароматичними полімерами з великою молекулярною масою.

**Емульсії і пасти.** Бітуми і дьогті належать до неполярних речовин і не розчиняються в полярній рідині – воді. Отримання

однорідних водних дисперсій органічних в'язучих у воді можливе при їх емульгуванні за допомогою водорозчинних поверхнево-активних речовин або мінеральних тонкодисперсних порошоків, нерозчинних у воді. У будівництві застосовують переважно *бітумні емульсії*, які залежно від виду ПАР класифікують на аніонні (ЕБА) і катіонні (ЕБК). За змішунаністю з мінеральними матеріалами кожен вид емульсії ще додатково поділяють на класи. Показник змішунаності побічно характеризує схильність емульсії до розпаду.

Як аніоноактивні емульгатори застосовують аніонові мила: лужні солі нафтоєових і смоляних кислот, лігносульфонати та ін. Катіоноактивними емульгаторами служать катіонові мила: аміни, поліаміни, катапін та ін. Вміст водорозчинних емульгаторів в емульсіях зазвичай не перевищує 3%. Емульсії з аніоноактивними емульгаторами належать до лужних, з катіоноактивними – до кислих.

Залежно від особливостей вихідних компонентів і складу отримують прямі і зворотні емульсії. У перших краплі бітуму дисперговані у воді, в інших вода диспергована у бітумі. В основному застосовують прямі емульсії, які отримують в емульсійних установках механічної або акустичної дії, куди подають бітум і нагрітий до 70...80° С водний розчин емульгатора.

При перемішуванні з кам'яними матеріалами в результаті адсорбції емульгаторів на їх поверхні, поглинання і випаровування води відбувається розпад емульсій. Швидкість розпаду можна регулювати шляхом відповідного коригування рН емульсій за допомогою лугів, солей або кислот. Стійкі емульсії з аніоноактивними емульгаторами мають рН=7...11, катіоноактивними – 3...6.

Поряд з добавками, що підвищують стійкість емульсій можливе введення до їх складу добавок, що прискорюють розпад. В якості таких добавок застосовують солі кальцію і магнію, сірчанокислоє заліза, квасці.

Бітумні і дьогтьові емульсії застосовують як в'язуче для приготування "чорного щебеню", поверхневої обробки та

ремонту покриттів, зміцнення відкосів, догляду за тверднучим бетоном.

Наявність у складі емульсій водорозчинних емульгаторів дещо знижує водостійкість гідроізоляційного покриття при тривалій дії води, викликаючи реемульгування бітуму. Цього недоліку позбавлені *бітумні емульсійні пасти* – різновид емульсій на основі твердих емульгаторів. Емульгаторами для паст служать пластичні глини, вапно, цемент та інші вискодисперсні речовини. Активність емульгатора визначається в першу чергу вмістом у ньому колоїдних частинок дрібніше 0,005 мм. Вона залежить і від його мінералогічного складу. До найбільш активних належать емульгатори на основі бентонітових і каолінових глин. Рекомендовані співвідношення компонентів у бітумних пастах наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Рекомендовані склади бітумних емульгованих паст на бітумі БНД 40/60

Емульгатор	Вміст компонентів, % маси		
	бітуму	води	емульгатора
Глина високо пластична	55...65	25...37	8...10
пластична	45...50	31...45	10...14
Суглинок важкий	40...50	30...45	15...20
легкий пилуватий	35...40	25...30	30...35
Вапно гашене I сорту	50...55	33...42	8...12
II сорту	45...50	34...43	12...16
Трепел, лес, діатоміт	50...55	30...40	10...15
Мелений азбест, цегла, шамот, базальт	30...35	30...35	30...35

Вискодисперсні глинобітумні пасти стійкі при зберіганні, в них бітумні частки не коагулюють навіть після 10 років зберігання. Дисперсність пасти прийнято характеризувати залишком на ситі з комірками 1 мм, який не повинен бути більше 5% для гідроізоляційних і більше 10% для інших паст.

Найістотношою властивістю пасти є водостійкість у висушеному стані. Для гідроізоляційних робіт рекомендуються пасти на вапняному і азбестовому емульгаторах, а також на комбінованих емульгаторах з глини і вапна.

Бітумна паста готується при нагріванні вихідних компонентів: бітуму – до  $150^{\circ}\text{C}$ , води і тіста емульгатора – до  $70^{\circ}\text{C}$ , змішування здійснюють у спеціальних мішалках – пастозмішувачах.

На основі бітумних паст і мінеральних наповнювачів отримують холодні асфальтові мастики, які застосовують для гідроізоляції, антикорозійного захисту бетону, покрівельних робіт, наклейки плиток, паркету та ін.

### **2.1.2. Властивості асфальтових та дьогтевих бетонів**

Асфальтобетонні покриття набули найбільшого поширення при будівництві автомобільних доріг. Їх широко застосовують також в аеродромному будівництві. До числа їх позитивних властивостей відносяться достатні показники механічної міцності, пружних і пластичних деформацій, добре зчеплення з автомобільними шинами, висока демпфуюча здатність, порівняльна простота ремонту і можливість широкої механізації робіт. Завдяки цим властивостям асфальтобетонні покриття можуть сприймати без руйнувань зусилля, що виникають при проходженні транспортних засобів на дорогах будь-якого вантажонапруження, забезпечують їх безшумний і швидкісний рух. Вони легко піддаються очищенню та промиванню. Асфальтобетонні покриття менше руйнуються від вібрацій, ніж цементобетонні.

Основним недоліком асфальтобетону як матеріалу для дорожніх покриттів є досить істотний вплив на його міцність і деформативність температури. Зі зміною температури від  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  міцність при стиску зразків дорожнього асфальтобетону зменшується в 2 ... 5 разів, а від  $+20^{\circ}\text{C}$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ , навпаки, приблизно так само зростає. Це призводить до того, що в умовах високих літніх температур виникають зсувні пластичні деформації асфальтобетону і, як наслідок, "хвилі", напливи і т.п.



не його поверхні. При низьких температурах збільшується крихкість асфальтобетону, що також призводить до температурних руйнувань.

*Асфальтовим бетоном (асфальтобетоном)* називають матеріал, що отримується в результаті затвердіння ущільненої і раціонально підібраної однорідної суміші бітуму або асфальтового в'язучого і мінеральних наповнювачів. Під асфальтовим в'язучим розуміють суміш бітуму з мінеральним наповнювачем – тонкодисперсним порошком, зазвичай виготовленим з карбонатних гірських порід. Як мінеральні заповнювачі служать пісок і щебінь або гравій.

Асфальтобетонні суміші залежно від в'язкості використовуваного бітуму і температури при укладанні поділяють на:

– *гарячі*, що виготовляються з використанням в'язких і рідких нафтових дорожніх бітумів і укладаються з температурою не менше 120 °С;

– *холодні*, що виготовляються з використанням рідких нафтових дорожніх бітумів і укладаються з температурою не менше 5 °С.

Гарячі суміші залежно від найбільшого розміру мінеральних зерен поділяють на: грубозернисті з розміром зерен до 40 мм; дрібнозернисті – до 20 мм; піщані – до 5 мм.

Холодні суміші розподіляються на дрібнозернисті і піщані.

Асфальтобетони з гарячих сумішей в залежності від величини залишкової пористості поділяють на: високощільні із залишковою пористістю від 1,0 до 2,5%; щільні – більше 2,5 до 5,0%; пористі – більше 5 до 10%; високопористі – більше 10 до 18%.

Асфальтобетони з холодних сумішей мають залишкову пористість від 6 до 10%.

Щебеневі і гравійні гарячі суміші залежно від вмісту в них щебеню (гравію) поділяють на три типи: А з вмістом щебеню від 50 до 60%; Б – від 40 до 50%; В – від 30 до 40%.

Для холодних сумішей та асфальтобетонів залежно від вмісту в них щебеню (гравію) встановлені типи Бх і Вх.

Гарячі і холодні піщані суміші виготовляють також 2х типів:

– Г і Гх – на пісках з відсівів дроблення, а також на їх сумішах з природним піском при вмісті останнього не більше 30% по масі;

– Д і Дх – на природних пісках або сумішах природних пісків з відсівами дроблення при вмісті останніх менш як 70% за масою.

Залежно від легкоукладальності асфальтобетонні суміші бувають жорсткими, пластичними і литими.

У дорожньому і аеродромному будівництві найбільш широке застосування знайшли гарячі асфальтобетонні суміші, покриття з яких можна влаштовувати на дорогах будь-якого вантажонапруження і вводити в експлуатацію вже через кілька годин після укладання.

Холодні асфальтобетони застосовують на дорогах з малою інтенсивністю руху і для ремонту покриттів. Вони мають меншу міцність і водостійкість, їх переважно застосовують при знижених температурах.

Крупнозернисті асфальтобетони застосовують для нижніх шарів покриттів і основ. Для влаштування верхніх шарів покриттів найбільш широко застосовують дрібнозернисті асфальтобетони, які є найбільш однорідними і мають більшу корозійну стійкість. Застосування піщаного бетону вимагає врахування його підвищеної пластичності, необхідності підбору найбільш щільної мінеральної суміші для мінімізації вмісту бітуму. Зазвичай піщані бетони застосовують для влаштування покриттів на автомобільних дорогах з легким рухом.

Вміст в асфальтобетоні щебеню надає поверхні необхідну шорсткість. Дрібнозернисті багатощебеністі суміші застосовують на ділянках з великими поздовжніми ухилами при важкому і інтенсивному русі, малощебеністі – для влаштування верхнього шару двошарових покриттів при середній інтенсивності руху з додатковим втоплюванням щебеню для створення шорсткої поверхні.

Переважне застосування в практиці будівництва автомобільних доріг знаходять ущільнювані асфальтобетони.

Литий асфальтобетон має високу корозійну стійкість, менше схильний до зносу, однак має знижену зсувостійкість і схильність до утворення тріщин внаслідок підвищеної кількості бітуму. Разом з тим позитивні особливості литого асфальтобетону сприяють його досить широкому застосуванню в ряді країн.

Верхні шари дорожнього одягу виготовляють тільки з щільного асфальтобетону. Пористі його різновиди можуть бути використані для влаштування нижнього шару покриття або для його основи.

Асфальтобетонні суміші та асфальтобетони залежно від показників фізико-механічних властивостей і застосовуваних матеріалів підрозділяють на марки (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Марки асфальтобетонів

Вид і тип сумішей і асфальтобетонів	Марки
Горячі:	
високощільні	I
щільні типів:	
А	I, II
Б, Г	I, II, III
В, Д	II, III
пористі	I, II
високопористі щебеневі	II
високопористі пісчані	II
Холодні типів:	
Бх, Вх	I, II
Гх	I, II
Дх	II
високопористі щебеневі	I

*Марка* є інтегральним показником якості асфальтобетону, що характеризує його границю міцності при стиску при температурах 50, 20 і 0° С, а також при розколюванні при 0° С, водостійкість при тривалому водонасиченні, коефіцієнт внутрішнього тертя і зчеплення при зсуві. Для асфальтобетонів вони призначаються залежно від дорожньо-кліматичних зон (табл. 2.5, 26)

Таблиця 2.5

Нормовані значення міцності для щільних і високощільних асфальтобетонів  
різних марок

Показник	Значення для асфальтобетонів марки								
	I			II			III		
	для дорожно – кліматичних зон								
	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V
Границя міцності при стиску, МПа, не менше при температурі 50 <sup>0</sup> С 20 <sup>0</sup> С 0 <sup>0</sup> С	0,9...1,1*	1,1...1,3	1,1...1,6	0,8...1,1	0,9...1,3	1,0...1,5	0,8...1	0,9...1,1	1,1...1,2
	2,5	2,5	2,5	2,2	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0
	9,0	11,0	13,0	10,0	12,0	13,0	10,0	12,0	13,0
Границя міцності при розтязі розколванням при 0 <sup>0</sup> С,МПа не менше не більше	3,0	3,5	4,0	2,5	3,0	3,5	2,0	2,5	3,0
	5,5	6,0	6,5	6,0	6,5	7,0	6,5	7,0	7,5

\* Границя міцності при стиску при 50<sup>0</sup> С встановлюється залежно від типу асфальтобетону, при 20<sup>0</sup> С і 0<sup>0</sup> С вона однакова для всіх типів.

Таблиця 2.6

## Показники нормованих властивостей для асфальтобетонів різних марок

Показник	Значення для асфальтобетонів марки								
	I			II			III		
	для дорожно-кліматичних зон								
	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V	I	II,III	IV,V
Водостійкість* не менше	0,95/0,95	0,90/0,95	0,85/0,90	0,90/-	0,85/-	0,80/-	0,85/-	0,75/-	0,70/-
Водостійкість* при тривалому водонасиченні. не менше	0,90/0,95	0,85/0,90	0,75/0,85	0,85/-	0,75/-	0,70/-	0,75/-	0,65/-	0,60/-
Коефіцієнт** внутрішнього тертя, не менше	0,78...0,86	0,80...0,87	0,82...0,89	0,64...0,86	0,65...0,87	0,70...0,89	0,62...0,79	0,64...0,80	0,66...0,81
Міцність при зсуву** при температурі 50 <sup>0</sup> С, МПа	0,25...0,34	0,27...0,37	0,30...0,38	0,22...0,47	0,24...0,54	0,25...0,55	0,29...0,45	0,34...0,48	0,36...0,50

\* Над ризикою для щільних асфальтобетонів, під ризикою для високощільних.

\*\* Значення приведені для всіх типів щільних і високощільних асфальтобето

Область застосування асфальтобетонів різних видів і марок залежно від дорожньо-кліматичної зони і категорії автомобільної дороги наведена в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Область застосування асфальтобетонів при влаштуванні верхніх шарів покриттів автомобільних доріг

Дорожньо – кліматична зона	Вид асфальтобетону	Категорія автомобільної дороги		
		I,II	III	IV
		марка суміші		
I,II,III	Щільний і високощільний	I	II	III
II,III	З холодних сумішей	-	I	II
IV,V	Щільний	I	II	III
IV,V	З холодних сумішей	-	I	II

**Примітка:** До автомобільних доріг I категорії відносяться дороги з розрахунковою інтенсивністю руху більше 7000, II – більше 3000 до 7000, III – більше 1000 до 3000, IV – більше 100 до 1000.

Для асфальтобетонів із холодних сумішей встановлено дві марки, показники нормованих властивостей яких змінюються залежно від типу сумішей (табл. 2.8).

*Міцнісні властивості асфальтобетону* характеризують його здатність чинити опір без руйнування внутрішнім напруженням, що виникають при його навантаженні в певних температурних умовах. Відношення показників міцності при 20 і 50<sup>0</sup> характеризує *теплостійкість*, а при 20 і 0<sup>0</sup> С *крихкість* або *пластичність* асфальтобетону. При недостатній теплостійкості в покриттях розвиваються деформації зсуву, що викликають опливання асфальтового бетону на схилах, а при підвищеній крихкості знижується деформативна здатність і трещіностійкість цього матеріалу при низьких температурах.

Для асфальтобетону як для термопластичного матеріалу розрізняють поведінку під навантаженням в пружною стадії, що приводить в міру збільшення навантаження до руйнування

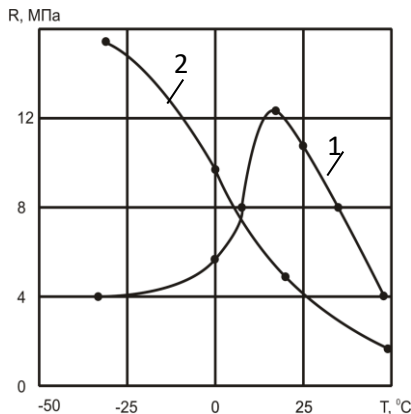
покриття, і в пластичній стадії, що приводить до виникнення неприпустимих деформацій.

Таблиця 2.8

Показники нормованих властивостей асфальтобетонів з холодних сумішей

Найменування показника	Значення для марки і типу			
	I		II	
	Бх, Вх	Гх	Бх, Вх	Гх, Дх
Границя міцності при стиску при температурі 20° С, МПа, не менше до прогріву:				
сухих асфальтобетонів	1,5	1,7	1,0	1,2
водонасичених	1,1	1,2	0,7	0,8
після тривалого водонасичення	0,8	0,9	0,5	0,6
після прогріву:				
сухих асфальтобетонів	1,8	2,0	1,3	1,5
водонасичених	1,6	1,8	1,0	1,2
після тривалого водонасичення	1,3	1,5	0,8	0,9

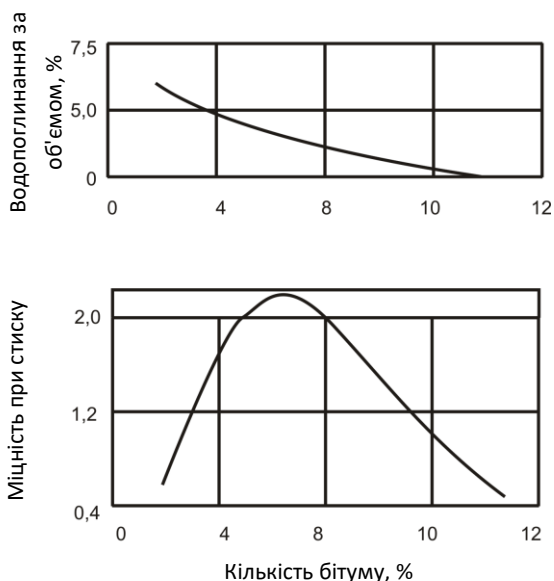
Особливістю руйнування асфальтобетону в порівнянні з цементобетоном є різко виражена залежність міцності від часу дії навантаження і температури (рис. 2.8).



**Рис. 2.8.** Залежність границі міцності асфальтобетону від температури:

- 1 – на згин при швидкості деформування 250 мм/хв;
- 2 – на стиск при швидкості деформування 3 мм/хв

На міцність асфальтобетону визначальне значення має зчеплення частинок між собою і внутрішнє тертя, що виникає між ними. Зчеплення частинок в асфальтовому бетоні підвищується зі збільшенням в'язкості бітуму, при перевищенні його кількості понад оптимальної величина зчеплення знижується (рис. 2.9) і відповідно зменшується міцність.



**Рис. 2.9.** Вплив вмісту бітуму на властивості асфальтового бетону

Внутрішнє тертя асфальтобетону визначається гранулометричним складом мінеральної частини, формою і характером поверхні мінеральних часток. Воно росте зі збільшенням розміру часток, при заміні гравію на щебінь, обкатаного річкового піску на пісок, отриманий дробленням гірських порід. Надлишковий вміст бітуму, знижуючи величину зчеплення частинок, одночасно зменшує і внутрішнє тертя асфальтобетону.



Великий вплив на міцність має щільність асфальтобетону, яка залежить від щільності мінеральної суміші, співвідношення витрат щебеню і піску, виду і кількості бітуму і ступеня ущільнення.

Щільність асфальтобетону впливає також на його водопоглинання, яке визначається кількістю сполучених між собою пор, і водостійкість – відношення границі міцності на стиск водонасичених і сухих зразків при 20<sup>0</sup> С.

Руйнування асфальтобетону в умовах експлуатації дорожніх покриттів завжди носить втомний характер. Залежність міцності асфальтобетону ( $R_{\tau}$ ) від тривалості ( $\tau$ ) дії навантаження ( $P$ ) наближається до виду:

$$R_{\tau} = R\tau^{-p}, \quad (2.4)$$

де  $R$  – міцність при  $\tau = 1$  с.

Основною вимогою, якій повинен задовольняти асфальтобетон, який працює в умовах підвищених позитивних температур, є *зсувостійкість*. На неї, крім міцності при зсуві впливають кут внутрішнього тертя, сили зчеплення зерен при зсуві і сили зчеплення, обумовлені властивостями бітуму.

Опір асфальтобетонів зсуву ( $R_z$ ) відповідно до теорії Н.Н. Іванова може бути виражений залежністю:

$$R_z = P \operatorname{tg} \varphi + C + \Sigma, \quad (2.5)$$

де  $P$  – нормальний тиск на майданчику зсуву;

$\varphi$  – кут внутрішнього тертя матеріалів;

$C$  – зчеплення мінеральних зерен;

$\Sigma$  – зчеплення, обумовлене бітумними зв'язками.

Підвищення кута внутрішнього тертя і зчеплення мінеральних зерен досягається збільшенням в складі асфальтобетону кількості щебеню. Багатощебеневий асфальтобетон має більш високу зсувостійкість в порівнянні з малощебеністим в результаті утворення жорсткого просторового скелета з крупних зерен мінеральної частини. Підвищення зсувостійкості досягається також активуванням

мінеральних матеріалів і створенням на їх зернах контактних шарів високоструктурованого бітуму.

Для характеристики пластичності асфальтобетону при позитивних температурах застосовують показник пластичності:

$$K_n = \frac{\lg R_1 / R_2}{\lg v_1 / v_2}, \quad (2.6)$$

де  $R_1$  і  $R_2$ - границі міцності при стиску, МПа;

$v_1$  і  $v_2$ - швидкості деформування.

Коефіцієнт пластичності  $K_n$  для асфальтобетону в дорожньому покритті повинен бути не вище 0,17.

Зі збільшенням пластичності знижується зсувостійкість асфальтобетону, Підвищена пластичність характерна для піщаних асфальтобетонів при надмірній кількості бітуму і неоптимальному вмісті бітуму і мінерального порошку.

Для асфальтобетону характерні добре виражені релаксаційні процеси, тобто процеси "переродження" пружної деформації в пластичну. На характер *релаксації* істотно впливає початкове напруження (рис. 2.10). При високих початкових напруженнях процес релаксації бетону протікає інтенсивніше, ніж при низьких.

При підвищених позитивних температурах інтенсивність зниження напружень служить показником деформаційної стійкості, а при низьких – тріщиностійкості асфальтобетону. Для задовільної роботи асфальтобетону в покритті при високих температурах необхідно щоб релаксація напружень відбувалася повільно, а при низьких – якомога швидше.

Час релаксації ( $\tau_p$ ) для пружно-в'язких тіл знаходиться із залежності:

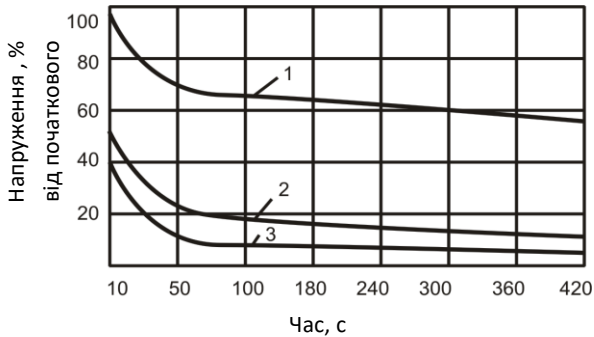
$$\tau_p = \frac{\eta}{E}, \quad (2.7)$$

де  $\eta$  – в'язкість;

$E$  – модуль пружності.

*Модуль пружності* асфальтобетону при температурних коливаннях змінюється значно менше ніж в'язкість, тому всі

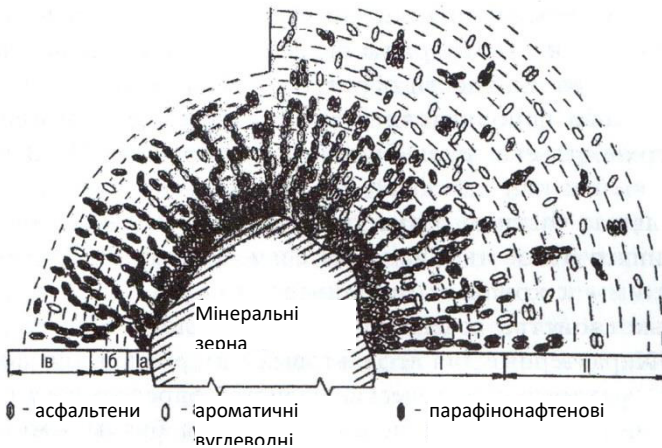
фактори, що сприяють збільшенню в'язкості, будуть подовжувати час релаксації і навпаки.



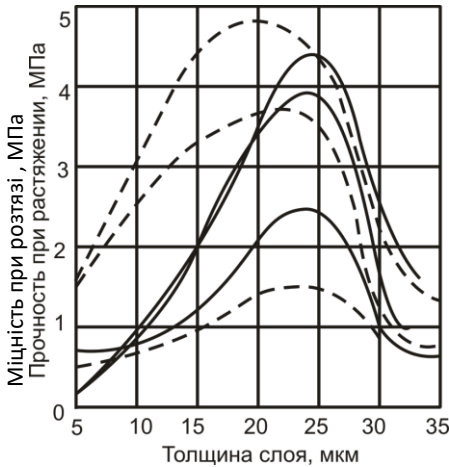
**Рис. 2.10.** Вплив змісту бітуму на релаксацію напружень в асфальтовому в'язучому:  
1 – бітум в суміші 15%; 2 – 20%; 3 25%

Забезпечення необхідних властивостей асфальтового бетону в значній мірі досягається правильним вибором марки бітуму з урахуванням кліматичних умов, інтенсивності руху автотранспорту, типу бетону і характеру використовуваних матеріалів.

Структурування та формування властивостей асфальтових матеріалів визначається не тільки властивостями органічних в'язучих, а й їх взаємодією з мінеральними компонентами. На границі розділу бітум – мінеральний матеріал відбуваються адсорбційні процеси. В результаті формуються адсорбційні шари високомолекулярних складових бітуму. Крім того, бітум потрапляючи в зону міжмолекулярних сил мінерального матеріалу, утворює ланцюжки перпендикулярні до поверхні мінеральних зерен. В орієнтованому шарі бітуму виділяють твердоподібну зону, що межує з поверхнею мінерального матеріалу і збагачену асфальтенами і смолами, структуровану зону, що складається з впорядковано розташованих високомолекулярних компонентів, і дифузну зону, що характеризується слабким упорядкуванням і переходить в об'ємний бітум (рис. 2.11).



**Рис. 2.11.** Будова плівки бітуму на мінеральному зерні:  
 I – орієнтований шар; II – об'ємний бітум; Iа – тврдообразна зона; Iб – структурована зона; Iв – дифузна зона

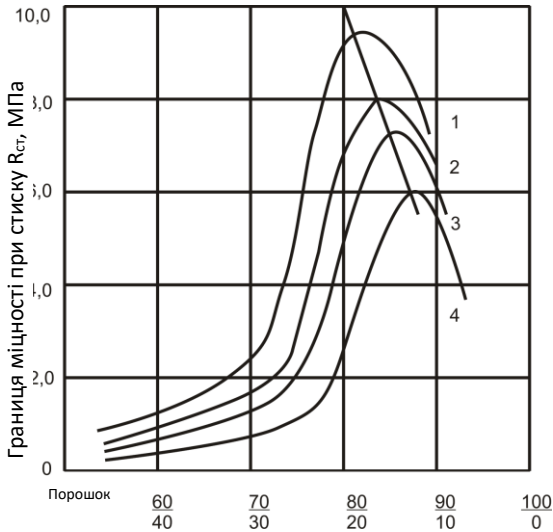


**Рис. 2.12.** Залежність міцності при розтязі від товщини бітумного шару при температурі:  
 1 –  $-20^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $0^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $+20^{\circ}\text{C}$   
 (суцільні лінії – бітум БНД 60/90);  
 пунктирні – бітум БНД 130/200)

При повному переводі бітуму в асфальтових матеріалах з об'ємного в орієнтований стан досягається найбільша міцність системи, яка залежить від товщини бітумного шару на мінеральних частинках (рис. 2.12).

Асфальтове в'язуче, представлене сумішшю бітуму і мінерального порошку-наповнювача, в якому товщина бітумної плівки менша 1 мкм, володіє значно більшою міцністю (рис. 2.13), ніж

асфальтовий розчин і тим більше асфальтобетон.



**Рис. 2.13.** Вплив мінерального наповнювача на міцність асфальтового в'язучого:  
1 – бітум БНД 40/60; 2 – БНД 90/130;  
3 – БНД 130/200; 4 – БНД 200/300

*Мінеральний наповнювач* сприяє підвищенню густини асфальтобетону і зниженню витрати бітуму. В якості наповнювача застосовують тонкомелені низькогідрофільні порошки з основних матеріалів – вапняку, доломітів і асфальтових порід. Інколи використовують також пиловидні відходи промисловості. Вміст глинистих частинок в наповнювачі повинно бути не більше 5%. Оптимальною є дисперсність порошку, при якому його питома поверхня складає 4000-5000 см<sup>2</sup>/г.

Мінеральний порошок, отриманий з кислих гірських порід, не має на бітум необхідного структуруючого впливу. Для зниження вмісту бітуму пористість мінеральних порошоків повинна бути не більше 35%. Набухання у воді суміші порошку з бітумом не повинна перевищувати 2,5%. Ефективний спосіб

покращення якості наповнювача – його активація обробкою бітумом і поверхнево-активними речовинами в процесі подрібнення.

Показники властивостей техногенних продуктів, які застосовуються в якості мінеральних порошоків для асфальтобетону приведені в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Нормовані властивості мінеральних порошоків з техногенних продуктів

Найменування показника	Мелені основні металургійні шлаки	Зола-виносу і помелені золошлакові суміші	Пил-виносу печей для випалу цементного клінкеру
Зернової склад, % за масою, не менше:			
дрібніше 1,25 мм	95	95	95
» 0,315 мм	80	80	80
» 0,071 мм	60	60	60
Пористість, %, не більше	40	45	45
Водостійкість зразків з суміші порошку з бітумом, не менше	0,7	0,6	0,8
Показник бітумоємності, г, не більше	100	100	100
Втрати при прокалюванні, % за масою, не більше	Не нормується	20	Не нормується
Вміст активних СаО+MgO, % за масою, не більше	3	3	3
Вміст водорозчинних сполук, % за масою, не більше	6	6	6

Основну частину асфальтобетонів по масі становлять *заповнювачі* – мінеральна суміш піску і щебеню.

Піски застосовують природні і подрібнені з відсіву. Бажано застосування пісків з гострокутними частинками, а також фракціонованих, отриманих змішанням окремих фракцій в співвідношенні, що забезпечує найбільшу щільність. За основними якісними показниками пісок повинен відповідати вимогам, стандартизованим на пісок для будівельних робіт. Піски із відсівів подрібнення залежно від міцності гірської породи і гравію поділяють на марки. Вивержені і метаморфічні гірські породи повинні мати границю міцності при стиску не менше 60 МПа, а осадові породи – не менше 40 МПа. Необхідні марки по міцності піску із відсівів подрібнення і допустимий вміст в них глинистих частинок для різних марок щільних асфальтобетонів наведені в табл. 2.10.

Таблиця 2.10

Вимоги до піску із відсівів подрібнення

Показники	Значення для асфальтобетонів марки		
	I	II	III
Марка за міцністю не менше*	800...1000	600...800	400..600
Вміст глинистих частинок, % за масою	0,5	0,5	1,0

\* Вимоги наведені для гарячих і холодних сумішей різних типів (марки I і II) і гарячих сумішей (марка III).

Одним з найбільш ефективних способів поліпшення властивостей піску є його *фізико-хімічна активація*. Вона може бути виконана шляхом спільного помелу з вапном, (2,5 ... 4,5% маси піску) яке, активуючи гідрофільну поверхню його зерен, одночасно сприяє його структуруванню бітуму і частково заміняє мінеральний порошок. Ефект активації проявляється тим краще, чим нижче якість вихідного піску.

Як крупний заповнювач для асфальтобетонів застосовують щебінь, отриманий подрібненням гірських порід, щебінь з гравію і металургійних шлаків, а також гравій.

Для приготування асфальтобетону застосовують щебінь і гравій фракцій 5 ... 10, 10 ... 20 (15), 20 (15) ... 40, а також суміші даних фракцій. Вміст зерен пластинчастої (лещадної) і голчастої форми може в залежності від типу сумішей бути не більше 15 ... 35%. Марки за міцністю, стиранню і морозостійкості щебеню призначаються залежно від необхідної марки асфальтобетонної суміші. При призначенні марок щебеню по міцності враховується вид вихідного матеріалу (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

Марки щебеню для асфальтобетонних сумішей

Показники	Значення для сумішей марки				
	I		II		III
	гарячих	холодних	гарячих	холодних	гарячих
Марки за міцністю, не нижче:					
щебеню					
– з вивержених і метаморфічних порід	1200	800..1000	800...1000	600...800	600...800
– з осадових порід	1000...1200	600...800	600..1000	400...600	400...600
– з гравію	1000	800...1000	600...1000	600...800	400...600
– з металургійного шлаку	1200	1000	800...1200	600...800	600...800
гравію	-	-	600	600...800	400..600

Марки щебеню за стиранням можуть перебувати в діапазоні II1 ... I4 зменшуючись та для асфальтобетонів з більш низькою міцністю. Мінімальна морозостійкість щебеню з урахуванням виду і типу, а також марки асфальтобетонних



сумішей знаходиться в межах F25 ... F50 для перших трьох дорожньо-кліматичних зон і F15 ... F50 – четвертої і п'ятої зон.

З методів проектування складів асфальтобетону найбільш поширений метод, що включає визначення гранулометричного складу щебеню, піску і наповнювача; вибір співвідношення між мінеральними матеріалами з умови отримання досить щільних сумішей; призначення орієнтовної кількості в'язучого з подальшим її коригуванням пробними замісами і випробуванням зразків.

Склад асфальтобетону проектують на основі технічного завдання із зазначенням його типу, призначення, характеристики мінеральних і в'язучих матеріалів.

Рекомендуються безперервні і переривчасті зернові склади мінеральної частини асфальтобетонних сумішей. Застосування сумішей з переривчастою гранулометриєю допускається, коли відсутні крупні і середні піски і немає можливості збагачувати дрібні піски, наприклад, відходами каменедробіння. Асфальтобетони з переривчастою гранулометриєю більш неоднорідні, при їх ущільненні і під час експлуатації можливо надмірне дроблення щебеню.

Дослідженнями В.В. Охотіна і М.М. Іванова було показано, що між щільністю і зерновим складом суміші є певна залежність. Найбільша щільність мінеральної суміші досягається в тому випадку коли зерна кожної наступної фракції зменшуються приблизно в 2 рази:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{d_2}{d_3} \dots \frac{d_{m-1}}{d_m} = 2 \quad (2.8)$$

де  $d_1$  – найбільший розмір зерен мінеральної суміші, що встановлюється залежно від типу асфальтобетону;

$d_m$  – найменший розмір зерен.

Величина, що показує, у скільки разів кількість наступної фракції менше попередньої, називається *коефіцієнтом збігу* (K). Найкращі результати з отримання щільних мінеральних сумішей досягаються при  $K = 0,7 \dots 0,9$ .

Задавшись граничними значеннями K, можна побудувати область зернового складу мінеральної суміші, в межах якої

повинен розташовуватися зерновий склад конкретної суміші. Якщо маса першої фракції  $m_1 = y_1$ , то масу другої фракції можна знайти з умови  $m_2 = y_1 K$ , третьої  $m_3 = y_1 K^2$ ,  $n$ -ої – фракції  $m_n = y_{n-1} K = y_1 K^{n-1}$ .

Масовий вміст першої фракції можна обчислити за формулою:

$$y_1 = \frac{1-K}{1-K^n} \cdot 100. \quad (2.9)$$

Для мінеральних сумішей з  $K < 0,7$  характерно незначний вміст мінерального порошку, з  $K \geq 0,9$  – підвищена кількість мінерального порошку.

В табл. 2.12 наведені рекомендовані безперервні зернові склади мінеральних сумішей для дрібнозернистих гарячих асфальтобетонів.

Таблиця 2.12

Зерновий склад дрібнозернистих сумішей  
для гарячого асфальтобетону

Тип суміші	Кількість частинок, % менших даного розміру									
	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	0,071
А	95... 100	78... 100	60... 100	35... 50	24... 38	17... 28	12... 20	9... 15	6... 11	4... 10
Б	95... 100	85... 100	70... 100	50...65	38... 52	28... 39	20... 29	14... 22	9... 16	6... 12
В	95... 100	88... 100	80... 100	65... 80	52... 66	39... 53	29... 40	20... 28	12... 20	8... 14

Пористість мінеральної частини асфальтобетону з гарячих сумішей повинна бути, %: для високощільних сумішей не більше 16; щільних типів А і Б – від 14 до 19; В, Г і Д – не більше 22; пористих – не більше 23; високопористих щебених – не менше 19; високопористих піщаних – не більше 28.

Орієнтовну кількість бітуму розраховують з урахуванням рекомендацій табл. 2.13 за формулою:

$$B = \frac{(V_{\text{пор}}^0 - V_{\text{пор}}) \rho_{\text{б}}}{\rho_0}, \quad (2.10)$$



Таблиця 2.14

Нормативне водонасичення для асфальтобетонів з  
гарячих сумішей

Вид і тип асфальтобетону	Значення водонасичення в % за об'ємом	
	зразків, сформованих з суміші	вирубок і кернів готового покриття, не більше
Високощільні	от 1,0 до 2,5	3,0
Щільні типів		
А	2,0...5,0	5,0
Б, В и Г	1,5...4,0	4,5
Д	1,0...4,0	4,0

Приклад. *Необхідно запроєктувати склад дрібнозернистого гарячого асфальтобетону типу Б для верхнього шару покриття.*

Матеріали: бітум БНД 90/130, гранітний щебінь, гранітний подрібнений і природний кварцовий пісок, вапняковий мінеральний порошок. Властивості вихідних матеріалів відповідають технічним вимогам. Зерновий склад мінеральних матеріалів наведено в табл. 2.15.

1. За табл. 2.12 знаходимо, що вміст щебеню тобто зерен крупніше 5 мм в мінеральній суміші для асфальтобетону типу Б має бути 35 ... 50% тобто в середньому 43%. Враховуючи, що зерен крупніше 5 мм в щебені міститься 97%, а в інших компонентів їх немає, то щебеню потрібно:

$$\text{Щ} = (43/97) \cdot 100 = 44\%.$$

Розраховуємо вміст в суміші кожної фракції щебеню (табл. 2.15).

2. За табл. 2.12 знаходимо, що вміст мінерального порошку, тобто частинок дрібніше 0,071 мм в мінеральній частині асфальтобетону повинно бути в межах 6 ... 12% (в середньому – 9%). Оскільки у використовуваному мінеральному порошку частинок дрібніше 0,071 мм 76% розрахунковий вміст мінерального порошку (МП) можна прийняти:

$$MP = (9/76) \cdot 100 = 12\%.$$

З урахуванням невеликого вмісту частинок менше 0,071 мм в піску остаточно зміст мінерального порошку приймаємо  $MP = 11\%$ .

3. Знаходимо кількість піску в суміші:

$$P = 100 - (Щ + MP) = 100 - (44 + 11) = 45\%.$$

Співвідношення між подрібненим і природним піском встановлюємо з урахуванням співвідношення в них фракцій крупніше 1,25 мм. В мінеральній суміші їх має бути 28 ... 39% (в середньому 34%), з них в суміші, що розраховується 11% припадає на частку мінерального порошку.

При заданому зерновому складі пісків кількість природного піску ( $x$ ) і, зокрема, вміст фракції менше 1,25 мм в природному і подрібненому пісках розраховуємо наступним чином:

$$\frac{72x}{100} + \frac{(45 - x)46}{100} = 34 - 11 = 23\%, \quad x \approx 9\%.$$

Тоді кількість подрібненого піску складе  
 $45 - 9 = 36\%$ .

Розрахунковий вміст окремих піщаних фракцій в суміші наведено в табл. 2.15.

Таблиця 2.15

Зерновий склад мінеральних матеріалів  
і розрахунковий склад їх суміші

Мінеральний матеріал	Вміст мінерального матеріалу, % дрібніше даних розмірів, мм									
	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,075
Щебінь 5...15 мм	100	97	56	3	-	-	-	-	-	-
Пісок подрібнений	-	-	-	100	77	46	21	14	5	1
Пісок природний	-	-	-	-	100	72	61	41	19	3
Мінеральний порошок	-	-	-	-	-	-	100	92	82	76
Розрахунковий склад мінеральної частини асфальтобетонної суміші										
Щебінь – 44%	44	43	25	1	-	-	-	-	-	-
Пісок подрібнений – 9%	36	36	36	36	28	17	8	5	2	0,36

продовження табл. 2.15

Мінеральний матеріал	Вміст мінерального матеріалу, % дрібніше даних розмірів, мм									
	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,075
Пісок природний – 36%	8	9	9	9	9	6	5	4	2	0,27
Мінеральний порошок – 11%	11	11	11	11	11	11	11	10	9	8
Сума	100	99	81	57	48	34	24	19	13	8,63

Порівняння отриманого складу мінеральної суміші з рекомендованим (табл. 2.12) показує, що він є задовільним.

4. Визначаємо оптимальний вміст бітуму. Для цього на першій стадії приймаємо вміст бітуму на нижній межі, за табл. 2.13 (5%) і змішуємо його в знайдених співвідношеннях з іншими вихідними матеріалами. На основі отриманої суміші формуються три зразка-циліндра діаметром і висотою 71,4 мм. Через 12 ... 42 год визначаємо щільність зразків і робимо необхідні обчислення для розрахунку орієнтовної кількості бітуму по формулі (2.10).

Нехай густина пробних асфальтобетонних зразків при вмісті бітуму 5% (понад 100% мінеральної частини) дорівнює  $2,32 \text{ г/см}^3$ , дійсна густина мінеральної частини  $2,68 \text{ г/см}^3$ , бітуму –  $1,0 \text{ г/см}^3$ , задана залишкова пористість асфальтобетону – 4%.

$$\text{Тоді } \rho_0 = \frac{2,32}{100+5} = 2,2 \text{ г/см}^3;$$

$$V_{\text{пор}}^0 = \left(1 - \frac{2,2}{2,68}\right) \cdot 100 = 17,9\% \quad B = \frac{(17,9 - 4,0) \cdot 1,0}{2,2} = 6,3\%.$$

При розрахунковому вмісті бітуму формуємо три зразка і визначаємо залишкову пористість. Якщо вона відповідає нормативним вимогам, готуємо зразки для перевірки властивостей асфальтобетону (як правило, міцності при 20 і  $50^\circ \text{C}$  і водонасичення) на трьох складах – з розрахунковим вмістом бітуму і таким, що відхиляється від нього в меншу і більшу

сторону на 0,5%. Після випробувань при необхідності вносимо в рекомендований склад певні корективи.

*Дьогтебетони* – матеріали, отримані ущільненням суміші дьогтевих в'язучих, заповнювачів і мінерального порошку. Залежно від в'язкості дьогтю дьогтебетонні суміші поділяють на гарячі і холодні. Для отримання гарячих сумішей використовують окислені дьогті і дьогті, модифіковані добавками полімерів (полівінілхлориду, полістиролу та ін.) Марок Д-6 і Д-5, а для холодних – Д-4 і Д-5 (марки дьогтю відрізняються в'язкістю).

Залежно від крупності зерен щебеню дьогтебетони поділяють на грубозернисті (розмір зерен до 40 мм) і дрібнозернисті (менше 20 мм). Збільшення в бетоні кількості щебеню сприяє підвищенню його щільності, водостійкості, корозійної стійкості та стійкості проти стирання. За показниками пористості дьогтебетони бувають щільними (пористість до 5%) і пористими (6 ... 12%). Введення в дьогтебетони мінеральних порошоків, отриманих помелом карбонатних порід, сприяє підвищенню їх щільності, міцності, водо- і морозостійкості.

Показники фізико-механічних властивостей щільних дьогтебетонів повинні відповідати нормам, приведеним у табл. 2.16.

Таблиця 2.16

Властивості щільних дьогтебетонів з гарячих сумішей

Показники	Дьогтебетони з сумішей марок	
	I	II
Границя міцності при стиску, при 20° С. МПа		
не менше	2,2	1,6
не більше	6,0	6,0
при 50° С для дьогтебетонів з щебеними і гравійними сумішей, не менше		
типів		
Б	0,8	0,6
В	-	0,9
піщаних сумішей	0,9	0,7

продовження табл. 2.16

Показники	Дьогтебетони з сумішей марок	
	I	II
Коефіцієнт водостійкості, не менше	0,8	0,6
Набухання, % за об'ємом, не менше	0,7	0,5

## 2.2. Полімерні бетони

До групи полімерних входять бетони, роль в'яжучих в яких виконують синтетичні полімери. Полімерні бетони (полімербетони) входять в т.зв. групу П-бетонів – бетонів з добавками полімерів або на їх основі. Крім них, в цю групу входять полімерцементні і полімерсилікатні бетони, а також бетонополімери. За своїми властивостями полімерні бетони займають проміжне місце – між пластмасами і цементними бетонами. Так само як і цементні полімербетони класифікують за щільністю, особливостям структури і призначенням (рис. 2.14). Крім того, полімербетони класифікують за видом зв'язуючого.

**Вихідні матеріали.** Для даної групи матеріалів, які відрізняються від інших пластмас високим вмістом мінеральних наповнювачів і заповнювачів, в якості зв'язуючого застосовують в основному термореактивні полімери – карбамідні, фенольні, поліефірні, фуранові, поліуретанові, епоксидні. В значно меншій мірі застосовують термопластичні полімери – інден-кумаронові, метилакрілатні, перхлорвінілові.

Найбільше застосування для хімічно стійких бетонів знаходять фуранові (смоли ФАМ, ФА), поліефірні (смола ПН-1) та карбамідні (смола КФ-Ж) полімерні в'яжучі. Застосовують також композиційні фураноепоксидні (ФАЕД-20) та акрилові смоли (мономер ММА).

Затвердіння полімербетонів здійснюють, як правило, при введенні затверджувачів.

До фуранових смол належать продукти конденсації фурфуролу та фурфурилового спирту з фенолами та



кетонами. Фуранові смоли вигідно відрізняються від інших значно меншою вартістю.

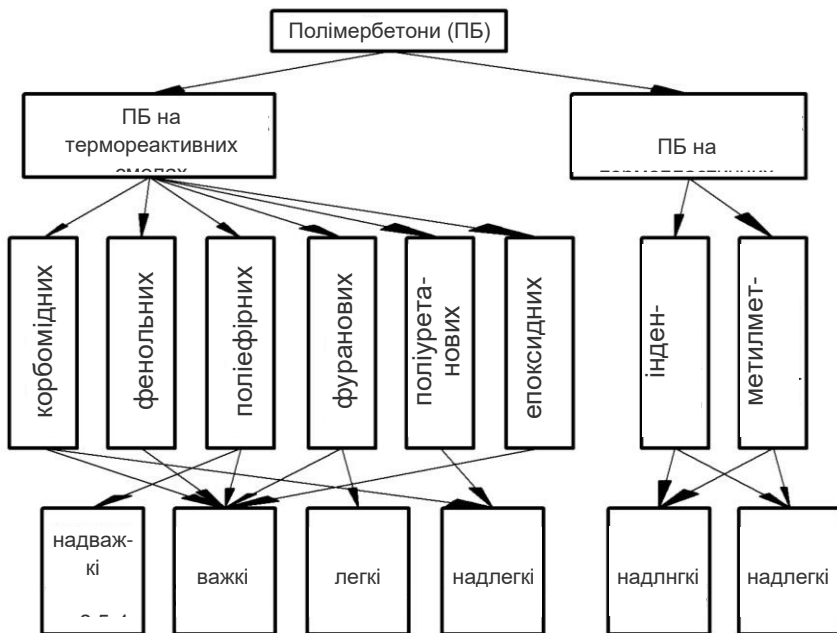


Рис. 2.14. Класифікація полімербетонів

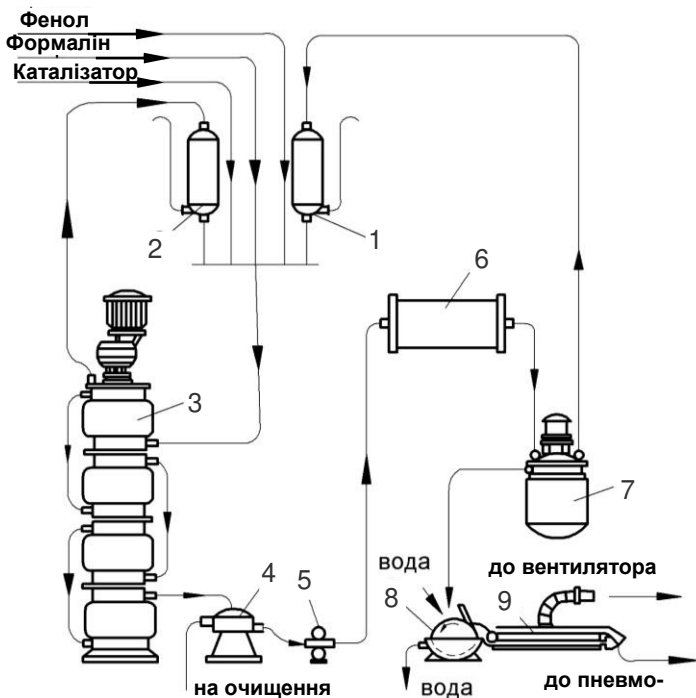
Як в'язуче для полімербетонів поширення набув фурфуролацетоновий мономер (ФА) - рідина з температурою кипіння 160...240° С, нерозчинна у воді, але розчинна в кетонах і складних ефірах. Затвердіння мономера ФА та інших фуранових смол (ФАМ, 2ФА, 4ФА та ін.) відбувається у присутності сульфокислот (бензолсульфокислоти БСК), сульфохлоридів та ін.

Обов'язковою вимогою до заповнювачів на основі фуранових смол є їх тривала стійкість у кислому середовищі, враховуючи присутність в полімербетоні кислого

затверджувача. Використання заповнювачів, що реагують з кислотами (вапняки, доломіти, азбест та ін.), недопустиме.

*Фенолоальдегідні полімери* отримують реакцією поліконденсації фенолу  $C_6H_5OH$  з альдегідами (формальдегідом  $CH_2O$ , фурфуролом  $C_5H_4O_2$ , лігніном та ін.).

При взаємодії фенолу з формальдегідом залежно від їх мольного співвідношення і характеру каталізатора утворюється два типи полімерів: термопластичні (новолачні) (рис. 215) і термореактивні (резольні). Новолачні і резольні стани полімерів можуть бути оборотними.



**Рис. 2.15.** Схема виробництва новолачних полімерів:  
 1 – холодильник; 2 – зворотний холодильник; 3 – колона;  
 4 – сепаратор; 5 – насос; 6 – сушильний апарат; 7 – приймач;  
 8 – охолоджуючий апарат; 9 – стрічковий конвеєр

*Новолачні полімери* – це тверді продукти від світло-до темно-коричневого кольору, густиною 1200...1220 кг/м<sup>3</sup> і з температурою плавлення 100...120° С. Новолаки не тверднуть при тривалому зберіганні і при нагріванні до 200° С. Для переведення їх у неплавкий стан вводять уротропін в кількості 10...15%. Новолачні полімери добре розчиняються в ацетоні, метиловому і етиловому спиртах, не розчиняються в ароматичних вуглеводнях. За тепло- і хімічною стійкістю, деякими іншими властивостями новолачні полімери близькі до резолів і можуть бути перетворені в них обробкою 30...40% -ним розчином формальдегіду, а також введенням затверджувача – уротропіну.

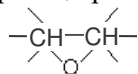
Новолачні фенолоформальдегідні полімери застосовують для отримання пінопластів, ізоляційних мастик, спиртових лаків і політур, а також як пресовані матеріали і суміші з наповнювачами для виготовлення різноманітних виробів.

*Резольні полімери* у затверділому стані характеризуються більш високими показниками водо- і хімічної стійкості, ніж новолачні. Їх застосовують у виробництві паперово- і деревощару

*Поліефірні смоли* є продуктами поліконденсації кислот і спиртів, що містять реакційно-здатні подвійні зв'язки між вуглецевими атомами. Тверднуть вони в більшості випадків за допомогою гідроперекису ізопропилбензолу або перекису метилетилкетону та прискорювачів-активаторів (10%-го розчину нафтенату кобальту в стиролі). Найбільш дешевою і доступною є поліефірмаелінатна смола ПН-1.

*Карбамідні смоли* отримують у результаті поліконденсації сечовини та формальдегіду у водному або водно-спиртовому середовищі. Каталізаторами затвердіння для них є органічні і неорганічні кислоти, деякі солі (хлориди цинку та амонію), а також солянокислий анілін. Останній застосовують найчастіше.

*Епоксидні полімери* – це речовини, що утворюються при реакції різних органічних сполук, що містять епоксидну групу



з фенолами, спиртами, амінами.

Незатверділі епоксидні полімери – це

термопластичні токсичні продукти, тверді або у вигляді в'язких рідин, вони добре розчиняються в різних органічних розчинниках, сумісні з карбамідо-, меламіно-, фенолоформальдегідними та поліефірними полімерами. Їм притаманні високі показники адгезійних властивостей.

Процес затвердіння епоксидних полімерів може відбуватися при нормальній або підвищеній температурі. Для затвердіння при нормальній температурі застосовують зазвичай добавки амінів (поліетиленполіаміни, етилендіаміни, гексаметилендіаміни та ін.) у кількості 5...10%. З підвищенням температури до 80...100° С затвердіння амінами прискорюється. Амінофенольний затверджувач дає можливість перевести епоксидні полімери у твердий стан за 20 хв.

Для гарячого затвердіння (150° С) використовують, в основному, ангідриди дикарбонових кислот. Кількість затверджувача становить 30...40% маси полімеру.

Показники властивостей полімерів, що тверднуть за допомогою ангідридів вищі, ніж при введенні амінів (табл. 2.17).

Таблиця 2.17

Властивості епоксидних полімерів

Властивості	Показники властивостей при затвердінні		
	малеіновим ангідридом	метафеніл діаміном	диетилен триаміном
Міцність при стиску, МПа	110-150	100-115	80-110
Відносне видовження при розриві, %	2-3	3-4	1-2
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	15-18	7-15	5-8
Твердість за Брінеллем, МПа	120-150	120-150	110-120
Теплостійкість за Мартенсом, °С	100-120	80-90	60

Для зниження крихкості епоксидних полімерів їх пластифікують шляхом введення в смоли 15...20% дибутилфталату або інших пластифікаторів.

Як в'яжучі різних будівельних композитів (мастик, клеїв, склопластиків, полімербетонів) широке застосування отримали епоксидно-діанові олігомери. Їх марки ЕД-22, ЕД-20, ЕД-16, ЕД-14, ЕД-10, ЕД-8 встановлені залежно від процентного вмісту епоксидних груп. Смоли марок ЕД-22, ЕД-20, ЕД-16 знаходяться у рідкому стані, ЕД-14, ЕД-10, ЕД-8 – у твердому.

Затверділі епоксидні полімери відрізняються від багатьох інших полімерів більш високою міцністю (границя міцності при стиску 100...130 МПа), водо- і хімічною стійкістю, адгезійною здатністю.

З термопластичних полімерних в'яжучих для отримання полімербетонів можуть бути застосовані інден-кумаровані і поліактилатні полімери.

*Інден-кумаронові полімери* – це суміш продуктів полімеризації індену  $C_9H_8$  та кумарону  $C_8H_6O$  – безбарвних масляних рідин, які містяться в сирому бензолі, продуктах нафтопереробки та інших видах сировини. Оскільки за властивостями вони близькі і їх важко розділити, то полімер отримують зазвичай із їх суміші.

Показники механічних властивостей цих полімерів порівняно низькі: границя міцності при стиску – 2,0...2,5 МПа, при розтягу – 0,8...1,0 МПа.

Пластифіковані інден-кумаронові полімери застосовують для виготовлення плиток підлоги (їх називають асбестосмоляними або асбестокумароновими). Об'єднуючи полімери з синтетичними каучуками, виготовляють мастики, якими клеять плитки і лінолеум. Інден-кумаронові смоли використовують також для виготовлення лаків, фарб, емалей. Для поліпшення клеючих властивостей інден-кумаронові полімери модифікують полістиролом і поліефірами.

До основних *поліконденсаційних полімерів* належать карбамідоформальдегідні, меламіноформальдегідні, фенолоальдегідні, поліуретанові, поліефірні, епоксидні та кремнійорганічні полімери.

*Поліакрилати* – полімери похідних акрилової та метакрилової кислот: ефірів, амідів, нітрилів.

Найбільше застосування у будівництві набув поліметилметакрилат (органічне скло).  $[-CH_2-C(CH_3)COOCH_3-]_n$ . Цінні властивості цього полімеру – висока прозорість, безбарвність, світло- та атмосферостійкість, легка забарвлюваність у різні кольори при введенні барвників. Поліметилметакрилат добре розчиняється в ацетоні, дихлоретані та деяких складних ефірах, не розчиняється у воді, спиртах, аліфатичних вуглеводнях, стійкий до розбавлених кислот і лугів.

Поліметилметакрилат менш крихкий, ніж силікатне скло, він пропускає 91...92% променів видимої частини спектру, не менше 73% ультрафіолетових променів (віконне скло тільки 0,6%) і велику частину інфрачервоних променів, має хороші діелектричні властивості, стійкий до старіння в природних умовах.

Ефективним напрямком використання метилметакрилату є застосування його для отримання бетонополімерних виробів. В технології цементних бетонів і розчинів акрилати виконують функції ефективних суперпластифікаторів.

*Поліуретани* отримують полімеризацією діізоціанатів з багатоатомними спиртами, які містять уретанові групи  $[-N(R)-COO-]$ . Вони характеризуються високою міцністю і твердістю поряд з еластичністю, масло- і бензостійкістю, високою адгезією до значної кількості матеріалів, радіаційною стійкістю і особливо високим опором до стирання, за яким вони перевищують більшість відомих полімерів.

Варіювання видом вихідних компонентів і їх співвідношенням дає можливість на основі поліуретанів як в'язучої речовини отримувати композиційні матеріали широкого асортименту.

Суттєвий вплив на властивості полімербетонів мають дисперсні мінеральні наповнювачі. Наповнювачі здатні до порівняно інтенсивного адсорбування і адгезійної взаємодії з синтетичними полімерами (рис. 2.16), що відкриває можливості

регулювання властивостей полімербетонів. Так, введення наповнювачів, що містять вуглець, (до 5%) в композиції на основі мономера ФА суттєво підвищує їх водо- і морозостійкість.

Такі наповнювачі як андезит, кварцове борошно та ін. взаємодіють з функціональними групами поліефірних смол, утворюючи ковалентні або водневі зв'язки, і сприяють підвищенню міцності. Для утворення хімічних зв'язків на границі розділу фаз полімер-наповнювач використовують адсорбційне модифікування, тобто зміну молекулярних властивостей поверхні наповнювачів введенням ПАР.

Для кожного виду синтетичного полімеру існують строго визначений ступінь наповнення та величина питомої поверхні наповнювача, що забезпечують максимальну міцність матеріалу.

Як крупний заповнювач до складу полімербетонів вводять щебінь, гранулометричний склад якого підбирається виходячи з умов щільної упаковки, розмірів і форми виробів і конструкцій. Не допускається застосування щебеню з осадових порід.

**Склади і властивості полімербетонів.** Поширені склади полімербетонів на основі мономера ФА наведені в табл. 2.18.

Розрахунки складів полімербетонів можна виконувати, представивши їх як двокомпонентну систему: наповнена полімерна мастика – крупний заповнювач.

Витрата мінімально необхідної кількості полімерного зв'язуючого для мастики по В.В. Патуроеву можна знайти за формулою:

$$P_m = \frac{S_n m_n \rho_n \delta}{100}, \quad (2.11)$$

де  $P_m$  – витрата полімерного зв'язуючого для мастики, кг;

$S_n$  – питома поверхня наповнювача,  $m^2/kg$ ;

$m_n$  – маса наповнювача, кг;

$\rho_n$  – густина зв'язуючого,  $kg/dm^3$ ;

$\delta$  – товщина плівки зв'язуючого ( $\delta \approx 15 \cdot 10^{-7} m$ ).

Таблиця 2.18

Приблизні склади полімербетонів на основі мономера ФА  
(за даними В.В. Патуроева)

Складові	Склад,% за масою				
	1	2	3	4	5
Щебінь:					
гранітний	51	-	-	-	-
кварцовий	-	52	-	-	-
андезитовий	-	-	50	-	-
аглопоритовий	-	-	-	-	38
з кислототривкої кераміки	-	-	-	35	-
Пісок:					
кварцовий	25,5	-	-	-	-
графітовий	-	-	-	30,4	28,3
борошно:					
кварцове	11	-	-	-	-
андезитове	-	33,6	35,6	-	-
графітове	-	-	-	13	15
Мономер ФА або його модифікації	10,6	12	12	18	15,5
Бензосульфокислота (БСК)	2	2,4	24	3,6	3,2

Співвідношення зв'язуюче:наповнювач, обчислене за формулою (2.11), становить 1:1,5...1:2. Мاستики з такою кількістю наповнювачів мають максимальну міцність.

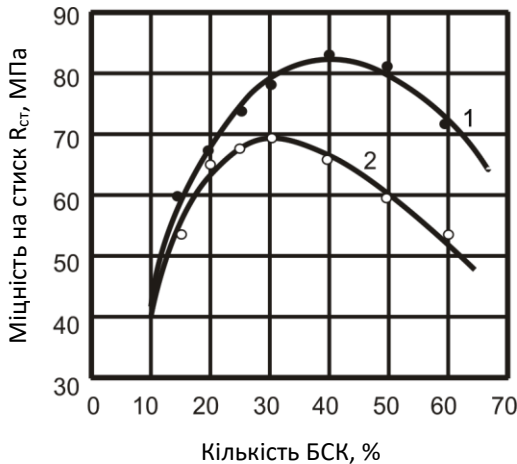
За даними різних дослідників міцність полімербетонів на стиск на фуранових, поліефірних і епоксидних смолах коливається в інтервалі 50...125, на згин 15...40 і розтяг 8...16МПа

Застосовують два способи твердіння полімербетонів: "на холоді", тобто при звичайних температурах і при підігріві до 40...80° С. У першому випадку матеріал досягає необхідної міцності через декілька днів, у другому – вже через кілька годин після укладання. В інтервалі температур до 100° С границя міцності та модуль пружності зменшуються пропорційно підвищенню температури. Для полімербетонів на мономері ФА зі збільшенням температури від 20 до 100° С міцність і модуль пружності знижуються на 40%. При подальшому збільшенні

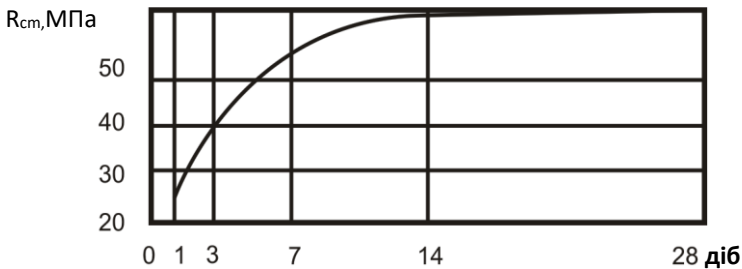


температури міцність і модуль пружності зменшуються більш інтенсивно. Істотний вплив на міцність мають вміст затверджувача та умови тверднення полімерного зв'язуючого, тривалість твердіння (рис. 2.16, 2.17).

Велика відмінність в значеннях коефіцієнта температурного розширення полімеру та мінеральних компонентів (у 5...10 разів) призводить до виникнення значних напружень на границі розділу фаз при зміні температури. Максимальна температура експлуатації виробів та конструкцій з полімербетону 150...180° С.



**Рис. 2.16.** Вплив кількості бензосульфокислоти(БСК) на міцність полімербетону на основі мономеру ФА 1– у стабільних температурно-вологісних умовах; 2– після витримання протягом 28 діб у морській воді



**Рис. 2.17.** Залежність граничної міцності на стиск епоксидного полімербетону від часу зберігання (температура 20° С)

Мінімально допустимі значення коефіцієнта хімічної стійкості полімербетонів у різних агресивних середовищах наведені в табл. 2.19, 2.20. З підвищенням концентрації кислот коефіцієнт хімічної стійкості полімербетонів, зазвичай, підвищується, що можна пояснити зменшенням кількості води в розчинах і, відповідно, зниженням ефекту адсорбційного зниження міцності.

Таблиця 2.19

Мінімально допустимі значення коефіцієнта хімічної стійкості ( $K_{х.с}$ ) полімербетонів по відношенню до кислот при 20° С

Вид агресивного середовища	Концентрація середовища, %	Вид зв'язуючих, що застосовуються				
		Фур-фуrol-ацетонна смола ФАМ (ФА)	Фураноепоксидна смола ФА-ЕД-20	Поліефірна смола ПН-1	Карбамідна смола КФ-Ж	Метилметакрилат ММА
1. Мінеральні кислоти:						
Азотна	3	-	-	0,5	0,8	0,7
Сірчана	3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	30	0,8	0,5	0,8	-	0,8
	70	0,8	0,3	0,5	-	0,5
Соляна	5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	36	0,8	0,5	0,8	-	0,8
Фосфорна	5	0,8	0,6	0,8	0,8	-
2. Органічні кислоти:						
Молочна	35	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8
Лимонна	10	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8
Оцтова	5	0,7	0,6	-	-	0,8

Полімербетони у порівнянні з бетонами на неорганічних в'язучих мають більш високу усадку, повзучість (рис. 2.18), чутливість до температурних перепадів, а також більш низькі значення модуля пружності. Лінійна усадка фуранових полімербетонів сягає до 1 мм/м, практично припиняючись через 6...7 діб при твердненні в нормальних умовах і через 1...2 доби при нагріванні. У полімербетонних на поліефірних смолах

усадка приблизно така ж як і при застосуванні мономера ФА, а на епоксидних близька до усадки звичайних цементних бетонів.

Повзучість полімербетонів за нормальної температури починає проявлятися під навантаженням, величина якого становить 40...50% від руйнівного, а при 60...90° С – під навантаженням у 4 рази меншим.

Таблиця 2 .20

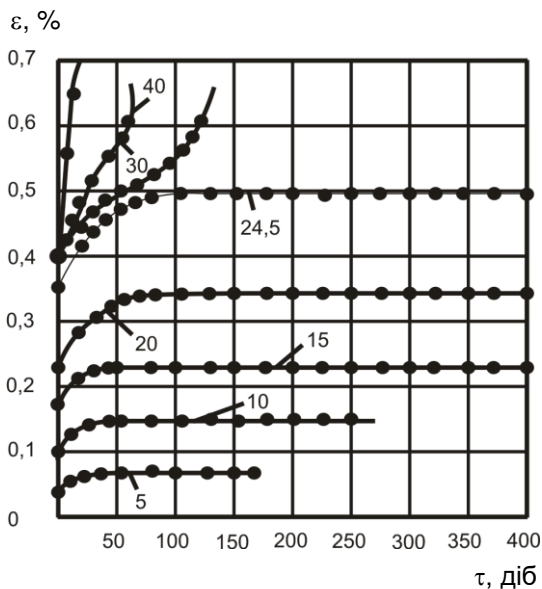
Мінімально допустимі значення коефіцієнта хімічної стійкості полімербетонів

Вид агресивного середовища	Концентрація середовища, %	Вид зв'язуючих				
		Фурфурол-ацетонова смола ФАМ (ФА)	Фурано-епоксид на смола ФАЕД-20	Поліефірна смола ПН-1	Карбамідна смола КФ-Ж	Метил-метакрилат ММА
1. Соли та основи:						
Водний розчин аміаку	10	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8
	25	0,8	0,8	-	-	0,8
Їдкий натрій	1	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	10	0,8	0,6	0,6	-	0,8
Мідний купорос	5,3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
2. Хлористі розчини солей заліза, кальцію, магнію, натрію	насичені	0,8	0,8	0,8	0,6	0,8
3. Розчинники						
Ацетон	100	0,7/0,6*	0,7	0,8	0,8	-
Бензол, толуол	100	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
етилловий спирт	96	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4. Нафтопродукти (дизельне паливо, бензин, керосин, мазут)	100	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

\* Для бетонів на пористих заповнювачах.

При застосуванні полімербетонів необхідно враховувати підвищене тепловиділення, що має місце при твердінні

терморективных смол. Збільшення витрат зв'язуючого до 12...14% у багатьох випадках призводить до появи тріщин. Коефіцієнти водо- та морозостійкості полімербетонів оптимальних складів досягають до 0,85...0,90 відповідно після перебування у воді 1 міс. і через 100 циклів заморожування і відтавання. Практично повністю водостійкими та високоморозостійкими є ком-позиції на основі епоксидних смол.



**Рис.2.18.** Криві повзучості на стиск зразків-призм з полімербетону ФАМ. Цифри на кривих – навантаження, МПа

міцність полімербетонів у 5...10 разів вище, ніж у цементних.

Усереднені показники фізико-механічних властивостей полімербетонів на щільних заповнювачах наведені в табл. 2.19.

Позитивними особливостями полімерних бетонів є їх висока зносостійкість та ударна міцність. Опір стиранию полімербетонів залежно від виду полімерних зв'язуючих змінюється від 0,001 до 0,04 г/см<sup>2</sup>. Для полімербетонів на мономері ФА та кварцових заповнювачах він в 2...5 разів, а на гранітних заповнювачах у 20...25 разів вище, ніж для цементного бетону. Ударна

Таблиця 2.19

Усереднені показники фізико-механічних властивостей  
полімербетонів

Фізико-механічні властивості	вид зв'язуючих				
	ФАМ (ФА)	ФАЕД	ПН-1	КФ-Ж	ММА
Міцність, МПа					
при стиску	70...90	90...110	80...100	50...60	70...90
при розтягу	5...8	9...11	7...9	3...4	10...13
Модуль пружності при стиску, МПа	(20...32)·10 <sup>3</sup>	(32...38)·10 <sup>3</sup>	(28...36)·10 <sup>3</sup>	(10...14)·10 <sup>3</sup>	(10...15)·10 <sup>3</sup>
Коефіцієнт Пуассона	0,2...0,24	0,26...0,28	0,2...0,22	0,22...0,24	0,26...0,28
Питома ударна в'язкість, Дж/см <sup>2</sup>	0,15...0,25	0,35...0,45	0,1...0,2	0,15...0,25	-
Лінійна усадка, %	0,1	0,05...0,08	0,2...0,25	0,2...0,22	0,15...0,20
Водопоглинання за 24 год	0,05...0,03	0,01	0,05...0,03	0,1...0,03	0,01
Термостійкість за Мартенсом, °С	120...140	120	80	100...120	60
Теплопровідність, Вт/(м·°С)	0,55...0,85	0,66...0,68	0,29...0,58	0,44...0,58	0,66...0,85
Морозостійкість, цикли, не нижче	300	500	300	200	500
Коефіцієнт термічного розширення, 1/°С	(12...15)·10 <sup>-6</sup>	(10...14)·10 <sup>-6</sup>	(14...18)·10 <sup>-6</sup>	(13...15)·10 <sup>-6</sup>	(12...16)·10 <sup>-6</sup>
Стіраність, г/см <sup>2</sup>	0,018...0,21	0,005...0,1	0,02...0,03	0,06...0,1	-

Технологія полімербетонів і виробів на їх основі близька до технології цементних бетонів. Твердження відформованих виробів відбувається при температурі навколишнього повітря не нижче  $18^{\circ}\text{C}$  і вологості  $(70\pm 5)\%$  протягом 28...30 діб. Для прискорення процесу твердження вироби піддають термообробці в термокамерах сухого прогріву при температурі  $80^{\circ}\text{C}$  не менше 14 год. Полімербетони на основі метилметакрилату (ММА) термічній обробці не піддаються.

Висока хімічна стійкість з міцністю і довговічністю полімербетонів відкриває можливість використання їх як конструкційного матеріал при дії хімічно агресивних середовищ. Висока міцність цих матеріалів у поєднанні з гарним зчепленням їх зі сталеву арматурою дозволяє виготовляти сталеполімербетонні конструкції широкої номенклатури.

Найбільший економічний ефект досягається при використанні несучих хімічно стійких сталеполімербетонних конструкцій на промислових підприємствах з агресивним впливом різних технологічних середовищ.

Є позитивний досвід застосування полімербетонів для зносостійкого облицювання гідротехнічних споруд. Цементні бетони без захисних облицювань з чавуну, сталі, граніту і т.п. погано протистоять дії донних наносів. Полімербетонні покриття добре зберігаються в надзвичайно важких умовах експлуатації зносо- і кавітаційно-стійких захисних облицювань.

Полімербетони успішно використовують для виготовлення шахтних стволів, кільцевих колекторів підземних споруд, хімічно стійких і дренажних труб, траверс ЛЕП, контактних опор з високим електроопором. Розширюється виробництво виробів зі штучного оздоблювального каменю із застосуванням поліефірних смол і декоративної кам'яної крихти.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Дворкин Л.И. Бетонovedение .В 2-х т. М.: Инфра-Инженерия,2021.1300 с.
2. Дворкін Л.Й., Пушкарьова К.К., Дворкін О.Л., Кочевих М.О.,Мохорт М.А., Безсмертний М.П. Використання техногенних продуктів у будівництві. Рівне, НУВГП, 2009. 339 с.
- 3.Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства: навч.посіб. К.: Основа, 2007. 613 с.
4. Дворкін Л.Й., О.Л. Дворкін. Бетони і будівельні розчини: підручник. Київ: "Основа", 2008. 613 с.
5. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство: підручник. Рівне.: НУВГП, 2016. 448 с.
6. Дворкін Л.Й. Бетони спеціального призначення. Київ: Кондор, 2017. 352 с.
7. Кривенко П.В., Пушкарева Б.К. и др. Строительное материаловедение. К.: Основа, 2007. 704 с.
8. Рунова Р.Ф., Л.Й. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л.. В'язучі речовини: підручник. К.: Основа, 2012. 448 с.
9. Сучасні українські будівельні матеріали, вироби та конструкції: довідник. /за ред. К.К.Пушкарьової). К.: Асоціація "ВСВБМВ", 2012. 664 с.
10. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны/под общ. ред. проф. В.Д. Глуховского. Киев: Вища школа. Головное изд-во. 1979. 232 с.
11. Dvorkin L., Nwaubani S, Dvorkin O. Construction Materials. Nova Science Publishers Inc.New York, 2010. p. 409.
12. Dvorkin L., Dvorkin O.,Ribakov Y. Construction materials Based on Industrial Waste Products. Nova scitnce publishers Inc.New York, 2016.p.242.
13. Dvorkin L., V. Zhitkovsky , Y.Ribakov. Concrete and Mortar Production Using Stone Sifting. CRC Press Taylor and French group, 2018. p.158.

## КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

### Розділ 1

1. Які застосовують схеми виробництва силікатних бетонів?
2. Основні процеси, що відбуваються при твердінні силікатних бетонів.
3. Основні властивості силікатних бетонів.
4. Дати характеристику металургійних паливних шлаків та золи. Шлакові безклінкерні в'язучі.
5. Шлакові ніздрюваті бетони.
6. Легкі і дрібнозернисті шлакові бетони.
7. Лужна активація шлаків.
8. Властивості і область застосування шлаколузних бетонів.
9. Характеристика основних видів гіпсових в'язучих.
10. Основні властивості гіпсових бетонів.
11. Шляхи покращення властивостей гіпсових бетонів.
12. Повідомити види і дати характеристику магнезійних в'язучих матеріалів.
13. Види і особливості бетонів на магнезійних в'язучих матеріалах.
14. Способи виробництва і характеристика рідкого скла.
15. Жаростійкі бетони на рідкому склі.
16. Кислотостійкі бетони на рідкому склі.
17. Фосфатні в'язучі. Особливості твердіння і властивості.
18. Привести характеристику бетонів на основі фосфатних в'язучих.
19. Сірчані в'язучі і бетони. їх особливості і застосування.

### Розділ 2

1. Структура і склад бітумних в'язучих.
2. Види і характеристика бітумних в'язучих.
3. шляхи підвищення якості бітумних в'язучих.
4. Привести характеристику дьогтевих в'язучих, їх особливості.
5. Емульсії і пасти на основі бітумних в'язучих.
6. Характеристика композиційних бітумних і дьогтевих в'язучих.
7. Основні види асфальтових бетонів. Область їх застосування.



8. Властивості, що визначають якість асфальтових бетонів.
9. Шляхи управління властивостями асфальтових бетонів.
10. Розрахунок складів асфальтових бетонів.
11. Особливості і область застосування дьогтевих бетонів.
12. Характеристика основних видів синтетичних в'язучих для полімербетонів.
13. Склади і властивості полімербетонів.