

**Государственное учреждение высшего
профессионального образования
“Белорусско-Российский университет”
Кафедра “Автомобильные дороги”**

С.Б. Партнов

**Физико-технические основы производства дорожно-
строительных материалов.**

Конспект лекций

**для студентов специальности 1-70 03 02
“Автомобильные дороги”**

**Могилёв
2014**

Раздел 1.

ТЕОРИТЕЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТОРИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Тема 1.

Строение вещества

1.1 Атомно-молекулярное строение вещества

- Для объяснения строения и свойств вещества необходимо знать законы взаимодействия **атомов, электронов и молекул.**
- Энергетическое состояние молекул и их взаимодействие между собой определяется энергетическим поведением атомов этих молекул.

- Излучение или поглощение энергии атомов происходит только при переходе электрона с одной орбиты на другую.
- Так как электрон притягивается ядром, то переход на орбиту с меньшим радиусом сопровождается выделением некоторого количества энергии, а переход на орбиту с большим радиусом может происходить только при поглощении атомом соответствующего количества энергии, т.е. для этого необходимо сообщить атому энергию **«ИЗВНЕ»**.
- Это обстоятельство является весьма важным для предыдущего объяснения активации компонентов дорожных бетонов и, в частности, активации кварцевых песков.

1.2 Ионизационный потенциал.

- При сравнении химических свойств элементов было установлено, что некоторые электроны могут значительно легче отделяться от ядра, чем другие. Это объясняется тем, что некоторые из электронов вращаются не большем расстоянии от ядра, чем другие.

- Энергии последовательной ионизации характеризуется *ионизационными потенциалами*, т.е. потенциалами, которые надо приложить для последовательного отделения первого, второго, третьего и т.д. электронов от атома.
- Только первый ионизационный потенциал выражает энергию связи соответствующего электрона в атоме. Остальные потенциалы всегда будут больше, чем энергия связи. При отделении электронов из твердых (жидких) тел затрачивается энергия ионизации $E_{и}$, **выражаемая в электрон-вольтах:**

- $$E_{и} = U * e,$$

Где U – потенциал ионизации;

- e – заряд электрона.

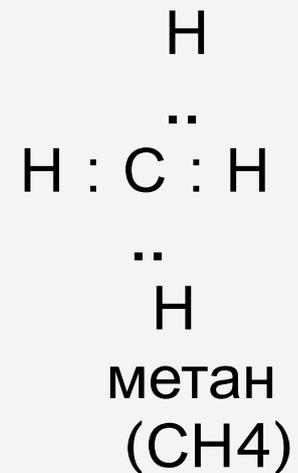
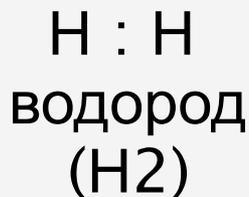
◦ 1.3 Механизмы, обеспечивающие связь атомов в молекулах и молекул между собой

- ▣ Наиболее распространены три вида связи: *ионная, ковалентная и металлическая связь*.
- ▣ **Ионная связь**. Она характерна для образования молекул неорганических веществ.
- ▣ В основе ионной связи лежит закон Кулона. Между ионами с положительными и отрицательными единичными зарядами всегда существует притяжение. Если энергия электростатического притяжения двух ионов превысит энергию, необходимую для образования пары ионов, то образуется устойчивая (стабильная) молекула.

- Схему образования типичной ионной связи можно представить следующим образом. Один из взаимодействующих атомов передает другому один электрон, в результате чего атом, «отдавший» электрон (донор) становится положительным ионом, а атом, «получивший» электрон (акцептор), превращается в отрицательно заряженный ион.
- Вследствие такой **перегруппировки электронов разнополярные ионы, притягиваясь друг к другу, образуют молекулы (или кристалл). Обычно ионные соединения являются твердыми кристаллами. Явление называется поляризацией ионов.**
- Отмеченные особенности ионной связи могут использоваться на практике при механо-химической активации водно-цементных суспензий, используемых в бетонном производстве.

Ковалентная связь.

- Встречается у большинства органических соединений, носит название ковалентной связи. Характерным признаком ковалентной связи является то, что она осуществляется электронами, общими для обоих взаимодействующих атомов, т.е. представляет собой результат обобществления двумя атомами общих электронов.
- Формулы для некоторых молекул с ковалентной связью будут выглядеть так:



□ Образованию ковалентной связи способны только неспаренные атомы. Поэтому образование сложных соединений (высших валентностей) потребует энергетического возбуждения (активации) атомов перехода электрона на более высокий подуровень. Если требуется невысокий уровень возбуждения, то достигнуть его можно простым повышением температуры или действием сильного окисления.

□

□ Для более сильного возбуждения атома необходимо применение сильных энергетических источников, например, таких как ультразвук, электрогидравлический удар, обработка в переменных электромагнитных полях и др.

▣ **Металлическая связь.**

- ▣ Характерный для металлов и называемый металлической связью, в которой валентные электроны так непрочно удерживаются атомами металлов, что фактически не принадлежат конкретным атомам.
- ▣
- ▣ Атомы становятся как бы положительными ионами. Они образуют металлическую решетку.

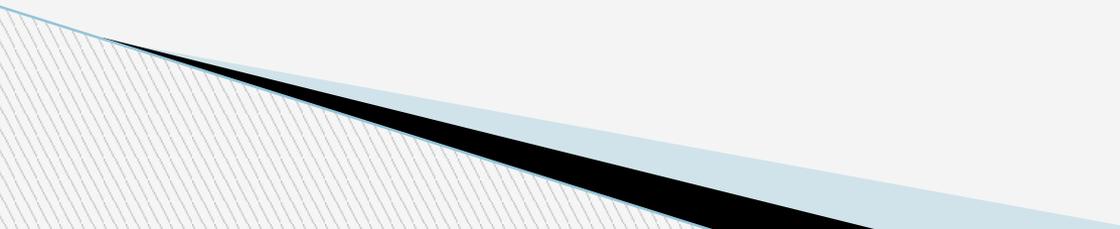
▣ **Водородная связь.**

- ▣ Этот тип связи является промежуточным между ковалентной химической и невалентным межатомным взаимодействием.
- ▣ Он осуществляется с участием атома водорода, который располагается либо между молекулами, либо между атомами внутри молекулы.
- ▣ Примером межмолекулярной водородной связи являются молекулы HF в жидком фтороводороде, где они связаны водородной связью.

- Аналогично связаны молекулы H_2O в жидкой воде и в кристалле льда, а также молекулы NH_3 и H_2O между собой в межмолекулярном соединении – гидрате аммиака $NH_3 \cdot H_2O$.
- Водородные связи малоустойчивы и разыгрываются довольно легко, например, при плавлении льда и кипении воды.

◦ 1.4 Общие сведения о дисперсных и коллоидных системах

- ▣ Окружающий мир представляется собой огромное количество тел, созданных вследствие объединения, слипания, срастания мельчайших частиц (их коагуляция), которые, в зависимости от обстоятельств, находятся в виде жидкости, твердого вещества или газа. Все они, являясь частью окружающего мира, представляют собой дисперсные системы.
- ▣ Дисперсными называют системы, которые состоят из большой совокупности мелких частиц, находящихся в жидком, твердом или газовом состоянии. «Дисперсный» означает раздробленный, рассеянный.

- Важнейшими признаками дисперсных систем являются их высокая дисперсность и гетерогенность (неоднородность структуры).
 - Размеры частиц, которые образуют материальный мир, отличаются друг от друга в миллионы раз.
 - **Законы их взаимодействия** – это область исследований специальных наук – физико-химической механики дисперсных систем и коллоидной химии.
- 

- ▣ **Фаза** – это часть дисперсной гетерогенной системы, имеющей поверхность раздела, которая характеризуется одинаковыми физическими свойствами во всех точках.
- ▣ Вещество, в котором распределяются тонкие частицы, называется **дисперсной средой (ДС)**, а вещество, распределенное в объеме этой среды, называется **дисперсной фазой (ДФ)**. Существуют самые различные комбинации ДС и ДФ. Это возможно потому, что все материальные тела могут существовать в **трех агрегатных состояниях: газовом, жидком и твердом**.
- ▣ В соответствии с этим ДС и ДФ также могут существовать в трех состояниях, откуда и возникают все возможные комбинации (их восемь) основных дисперсных систем.

Основные типы дисперсных систем

| Дисперсная фаза (ДФ) | Дисперсионная среда (ДС) | Условные обозначения | Примеры дисперсных систем |
|----------------------|--------------------------|----------------------|--|
| Газ | Газ | г/г | Не существует |
| Жидкость | | ж/г | Туман, облака, аэрозоли |
| Твердое тело | | т/г | Дым, пыль, порошки |
| Газ | Жидкость | г/ж | Мыльная пена, газовые эмульсии, кипящая вода |
| Жидкость | | ж/ж | Битумная эмульсия, молоко, сырая нефть |
| Твердое тело | | т/ж | Суспензия, графитовая смазка, глины |
| Газ | Твердое тело | г/т | Хлеб, пемза, янтарь, активированный уголь |
| Жидкость | | ж/т | Грунт, опал |
| Твердое тело | | т/т | Чугун, сталь, горные породы, бетон |

▶ **Дисперсность (Д)** является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Ее оценивают несколькими параметрами.

▶ Математически дисперсность определяют как величину, обратную частицы α :

▶
$$Д = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1}.$$

▶ Другой характер дисперсности является величина удельной поверхности S_y .

▶ Удельную поверхность находят как отношение суммарной поверхности S частиц по их массе m или объему V :

▶
$$S_y = \frac{\sum S}{m}, \quad \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}, \quad \frac{\text{см}^2}{\text{г}};$$

▶
$$S_y = \frac{\sum S}{V}, \quad \text{м}^{-1}, \quad \text{см}^{-1}.$$

- Часто употребляемой характеристикой дисперсности является размер частицы (ее диаметр, размер сторон), но часто определить его сложно, поскольку дисперсные системы преимущественно полидисперсны.
- Они включают частицы разных размеров такие системы имеют определенный гранулометрический состав (его определяют при оценке всех сыпучих минеральных материалов и проектировании составов бетонов).

- По величине дисперсности (размерам частиц) реальные системы делят на:
 - - *грубодисперсные* с размером частиц $10^{-4} \dots 10^{-7}$ м;
 - - *коллоидно-дисперсные* (золи) с размером частиц $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м;
 - - *молекулярные и ионные* растворы с размером частиц менее 10^{-9} м.

- В строительном материаловедении такими системами являются цементы в стадии гидратации в цементном тесте, битумы, где асфальтены находятся во взвешенном состоянии в среде масел и смол, и др.

- Свойства дисперсных систем существенно отличаются в зависимости от размера составляющих их частиц, однако в основу классификации дисперсных систем положены не просто размеры частиц, но и сами свойства этих систем.

Свойства дисперсных систем

| Грубодисперсные $10^{-4} \dots 10^{-7}$ м | Коллоидно-дисперсные $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м | Молекулярные и ионные (истинные) растворы менее 10^{-9} м |
|---|--|---|
| Непрозрачные, отражают свет | Прозрачные, рассеивают свет, опалесцируют | Прозрачные, не опалесцируют |
| Частицы не проходят через бумажный фильтр | Частицы проходят через бумажный фильтр | Частицы проходят через бумажный фильтр |
| Частицы задерживаются целлофаном, пергаментом | Частицы задерживаются целлофаном | Частицы проходят через целлофан |
| Гетерогенные | Гетерогенные | Гомогенные |
| Нестойкие | Относительно стойкие | Полностью стойкие |
| Частицы, видимые в оптический микроскоп | Частицы, видимые в электронном микроскопе | Частицы, невидимые в существующих видах микроскопов |

- Одной из особенностей (отличий) коллоидных дисперсных систем является склонность к броуновскому движению их частиц.
- Несмотря на достаточно малые размеры дисперсных коллоидных частиц, для них характерна агрегативная нестойкость.
- Искусство технолога заключается в умении: или обеспечить стойкость, однородность таких систем (эмульсии, известковые растворы, бетонные смеси), или предварительно разрушить, чтобы обеспечить впоследствии требуемую коагуляцию (слипание) частиц (производство керамических кирпичей, цементного клинкера путем его спекания, распада дорожных битумных эмульсий).

- Нестойкость дисперсных систем связана с их **большой свободной поверхностной энергией**, сконцентрированной на границе раздела фаз.
- Эта энергия накапливается в процессе дробления. Такая особенность частиц дисперсных систем может быть использована с целью образования прочного клеящего вещества, повышения адгезии битума или цемента к каменным материалам.
-
- В основе существования дисперсных систем, а также строительных материалов лежит баланс сил притяжения-отталкивания. Они возникают на поверхности частиц в случае использования различных добавок электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) или в случае механоактивации.

▣ *Взаимодействие и типы структур*

- ▣ Стабильность или неустойчивость дисперсных систем, прочность строительных материалов зависят от концентрации дисперсных частиц в дисперсной среде. По этому признаку системы подразделения на:
 - ▣ - *свободнодисперсные*, когда частицы не связаны между собой и могут перемещаться (асфальтены в битумах, разбавление эмульсии);
 - ▣ - *связанно-дисперсные*, когда расстояния между частицами очень малы, одна из фаз структурно связана и не может свободно перемещаться.

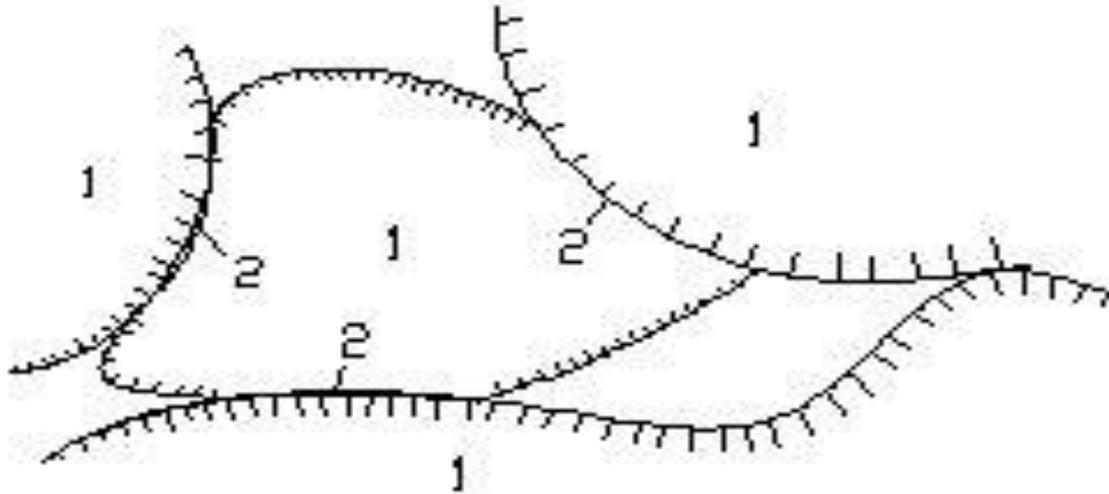


Схема коагуляционной структуры материала:

1-Частицы, 2- контакты (прослойки жидкофазной среды)

В этих случаях очевидно, что свойства материалов (или систем) определяются свойствами вещества в контактной зоне (пластичность глин, подвижность бетонных смесей, вязкость битумов, ползучесть асфальтобетона и цементобетона).

- **Каогуляционная структура** асфальтобетона и кристаллизационная структура цементобетона определяют большую разницу в свойствах этих дорожно-строительных материалов.
- Можно создать промежуточные структуры, например, цементасфальтобетоны, при изготовлении которых, в отличие от асфальтобетонов, применяют битумные эмульсии и цемент.
- Промежуточные структуры образуются и при холодной регенерации асфальтобетона с добавлением цементного теста, а также в процессе пропитки пористого дорожного асфальтобетонного покрытия цементным раствором.

□ 1.5. Структура дорожных битумоминеральных материалов и структурные уровни их изучения.

- **Физико-химические свойства БММ определяются их структурой.** Для получения материалов с заранее заданными свойствами необходимо организовать начальную структуру и использовать такой уровень техно логических воздействий, который бы обеспечил требуемые свойства в затвердевшем КСМ. Это можно обеспечить лишь при строгом соблюдении преемственности в цепи «структура-технология-свойства».
- Устойчивое равновесие в структуре БММ можно сохранить лишь в случае, если свободная энергия искусственной композиции системы минимальна.
- Структурные элементы асфальтобетона сами являются системами, которые представляют иерархию из элементов различных структурных уровней с присущими им связями. Элементы структурных уровней асфальтобетонной смеси различаются прежде всего размерами.

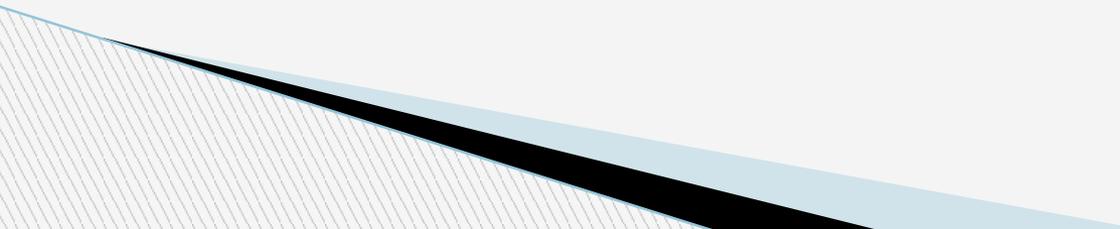
▣ **Макроуровень** (от 10^{-1} до 10^{-3} м). Его элементами являются заполнители (щебень, гравий, песок) и отрезки волокнистой макроструктуры, хорошо различаемые невооруженным глазом.

▣

▣ **Микроуровень** (от 10^{-3} до 10^{-5} м). Элементами микроуровня являются зерна минерального порошка и частицы микроарматуры, которые изучают методами дисперсного анализа, а также с помощью оптического микроскопа. Элементы микроуровня входят в состав асфальтовяжущего вещества и определяют в значительной мере адгезионную и когезионную прочность его структуры.

- ▣ **Субмикроруровень** (от 10^{-5} до 10^{-7} м). Его элементами являются частицы глины, входящие в сольватную оболочку песков или находящиеся в свободном состоянии; частицы минеральных добавок в виде цемента, пылевидные вещества (угольная, циклонная пыль и т.п.). Средствами изучения являются электронный микроскоп и дифференциально-термический анализ (ДТА).
- ▣ **Мезоруровень** (от 10^{-7} до 10^{-10} м). В него входят высокодисперсные системы: коллоидные частицы очень тонкой фракции минерального порошка, различные ПАВ, а главным образом – молекулы высокомолекулярных соединений.

- ▣ **Атомно-электронный уровень** (от 10^{-10} м и меньше). Объектами этого уровня являются атомы, молекулы неорганических и органических соединений, электронные орбиты атомов. Средство изучения – рентгеноструктурный анализ.
- ▣ Вследствие огромной разницы в размерах и строении объектов рассмотренных структурных уровней наиболее эффективно воздействовать на каждый из них в отдельности: например, разрабатывать специальные технологии для активации песка (макроуровень), минерального порошка (микроуровень) и органических вяжущих веществ (мезоуровень).

- Для технологических нужд структуру асфальтобетона достаточно рассматривать на двух уровнях: в виде микро- и макроструктуры.
 - Для исследований микропроцессов, протекающих на поверхностях минеральных компонентов и на границе раздела фаз, структуру асфальтобетона желательно рассматривать дополнительно на субмикро-, мезо-, а иногда и на атомно-электронном уровне.
- 

▣ 1.6. Факторы, формирующие стабильную структуру битумоминеральных материалов

- ▣ Для БММ характерны следующие факторы, управляющие формированием их стабильной структуры: температурный (термический) фактор; концентрационный фактор (критическое объемное заполнение органического вяжущего микрозаполнителем); физико-химические и механические факторы.

- ▣ **Термический фактор.** Температурный режим оказывает существенное влияние на формирование реологических свойств асфальтобетона, поскольку его твердение полностью определяется скоростью охлаждения. По мере снижения температуры с определенной скоростью вязкого битума интенсивно нарастает. Это объясняется двумя обстоятельствами.
- ▣ Во-первых, в битуме жидкая среда всегда отличается микроскопической неоднородностью вследствие неполного растворения смол в маслах. Смолы являются источником дополнительного структурообразования в битумах при их охлаждении. Присутствие парафинов также увеличивает вязкость битума за счет их кристаллизации при охлаждении, что неблагоприятно сказывается на качестве уплотняемых смесей. Впоследствии в слое покрытия образуются структурные дефекты из-за температурных напряжений.

- Учитывая специфику дорожного строительства, управлять структурообразованием асфальтобетона в покрытии путем регулирования процессов его охлаждения практически невозможно: охлаждение смеси при ее уплотнении носит случайный характер, зависящий от многих технологических и погодно-климатических факторов.
- В данном случае наиболее эффективным путем управления процессом структурообразования являются оптимизация режима работы уплотняющих механизмов с учетом реологических свойств смеси и введение в нее определенных добавок ПАВ для снижения реологического сопротивления при уплотнении.

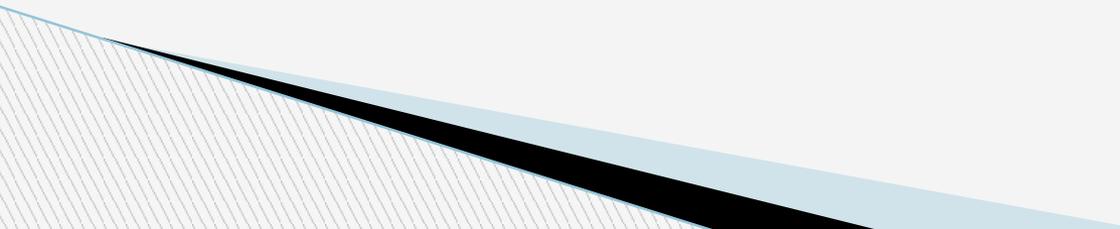
- ▣ **Концентрационный фактор**. Этот фактор, применительно к микроструктуре асфальтобетона, означает прежде всего соотношение между **битумной дисперсионной средой (С)** и **твердой фазой (Ф) – наполнителем** (минеральным порошком), совокупность которых образует асфальтовяжущее вещество.
- ▣ Оптимальность структуры асфальтобетона определяется также особенностями технологии его производства: значение отношения C/Φ и другие параметры могут отличаться.

- Роль концентрационного фактора применительно к созданию асфальтобетонных систем сводится, прежде всего, к оптимизации содержания исходных компонентов.
- **Для битума** – это оптимальное содержание смола, масел и асфальтенов.
- **Для асфальтовяжущего вещества** – битума и минерального порошка,
- **Для асфальтобетона в целом** – оптимальное содержание асфальтовяжущего и заполнителя (песка и щебня).

▣ **Физико-химические факторы.**

- ▣ К ним относятся различные методы модификации (активация) исходных компонентов асфальтобетона (битума и минеральных материалов, интенсифицирующих контактные связи на границе раздела фаз).
- ▣ Суть всех факторов сводится к усилению адгезионной связи на границе контакта битума и поверхности частиц минеральных компонентов асфальтобетона. Для усиления адгезионной связи между минеральными компонентами и битумом в технологии производства асфальтобетонных смесей используют ПАВ.

▣ **Механические факторы.**

- ▣ Необходимость механические воздействия на высококонцентрированные дисперсионные системы вызывается спецификой их структурообразования.
 - ▣ В следствие увеличения концентрации и дисперсности минеральных частиц в асфальтовых системах возрастает свободная поверхностная энергия на границе раздела фаз и соответственно увеличиваются молекулярные силы сцепления между частицами.
 - ▣ Роль механических факторов сводится к обеспечению однородности асфальтобетонных смесей (разрушению микроагрегатов частиц), что достигается при использовании двухступенчатой технологии.
- 

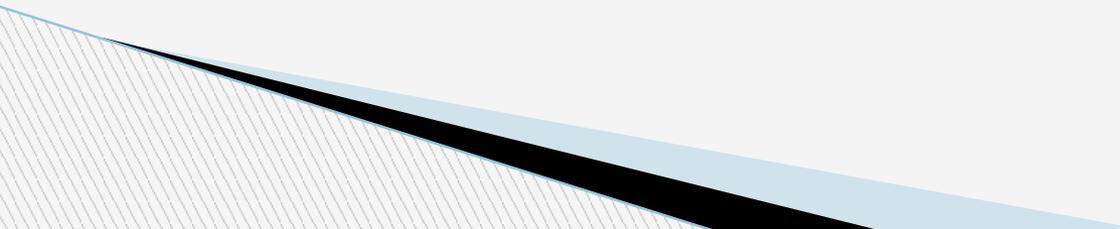
- Можно сформулировать основные требования к созданию прочных и долговечных БММ.
- Они сводятся к следующему:
- - *проектируемые составы БММ должны быть оптимизированными по II и III этапу их оптимизации.*
- Для песчаных асфальтобетонов все компоненты должны быть более дисперсными с сильно развитой поверхностью, а для крупнозернистых должен соблюдаться принцип каркасности;

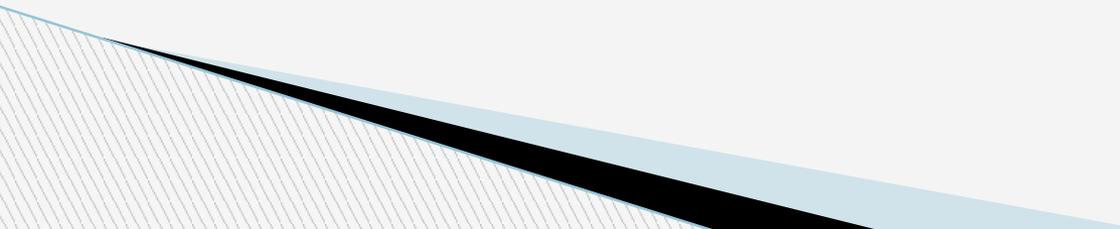
- *- технологические факторы, управляющие формированием стабильной структуры БММ (термический, концентрационный, физико-химические и механические) должны быть оптимальным применительно к конкретному их виду.*
- При этом особенно перспективными представляются методы искусственной активации компонентов БММ, способствующие усилению межфазных адсорбционно-адгезионных контактов в системе «SiO₂ – органическое вяжущее».

Поверхностные явления в дисперсных системах

- К поверхностным явлениям относятся те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз.
- Причиной поверхностных явлений служит особое состояние молекул в смесях жидкостей и твердых тел, непосредственно находящихся у поверхности раздела.

□



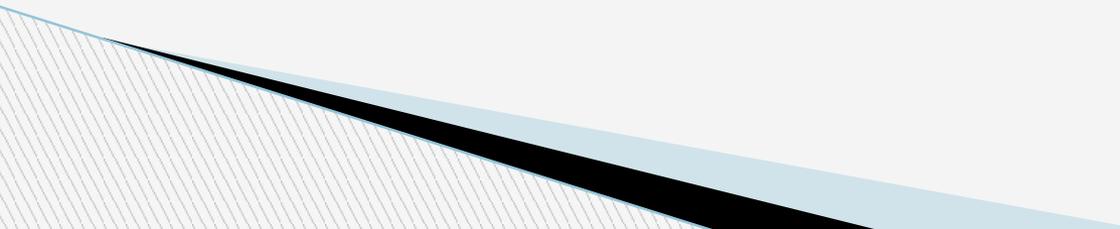
- Граничные слои резко отличаются по многим физико-химическим характеристикам (удельной энергии, плотности, вязкости, электрической проводимости и др.) от свойств фаз в глубине их объема.
 - Отличия связаны с определенной ориентацией молекул в поверхностных слоях и иным энергетическим состоянием их в сравнении с молекулами в объеме.
 - Кроме того, в многокомпонентных системах (например, в растворах) состав поверхностного слоя, как правило, не совпадает с составом объемных фаз.
- 

- Особенности поверхностных слоев обусловлены наличием избытка поверхностной энергии. Свойства поверхности раздела тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше удельная поверхность системы.
- Важное значение поверхностных явлений для строительных материалов определяется тем, что большинство компонентов композиционных строительных материалов является дисперсными системами с большой удельной поверхностью: минеральные порошки для асфальтобетона, цементы для цементобетонов, битумы, битумные эмульсии, известковые и другие суспензии, мастики и т.д.
- В производстве строительных материалов большую роль играют такие поверхностные явления, как адсорбция, смачивание, адгезия.

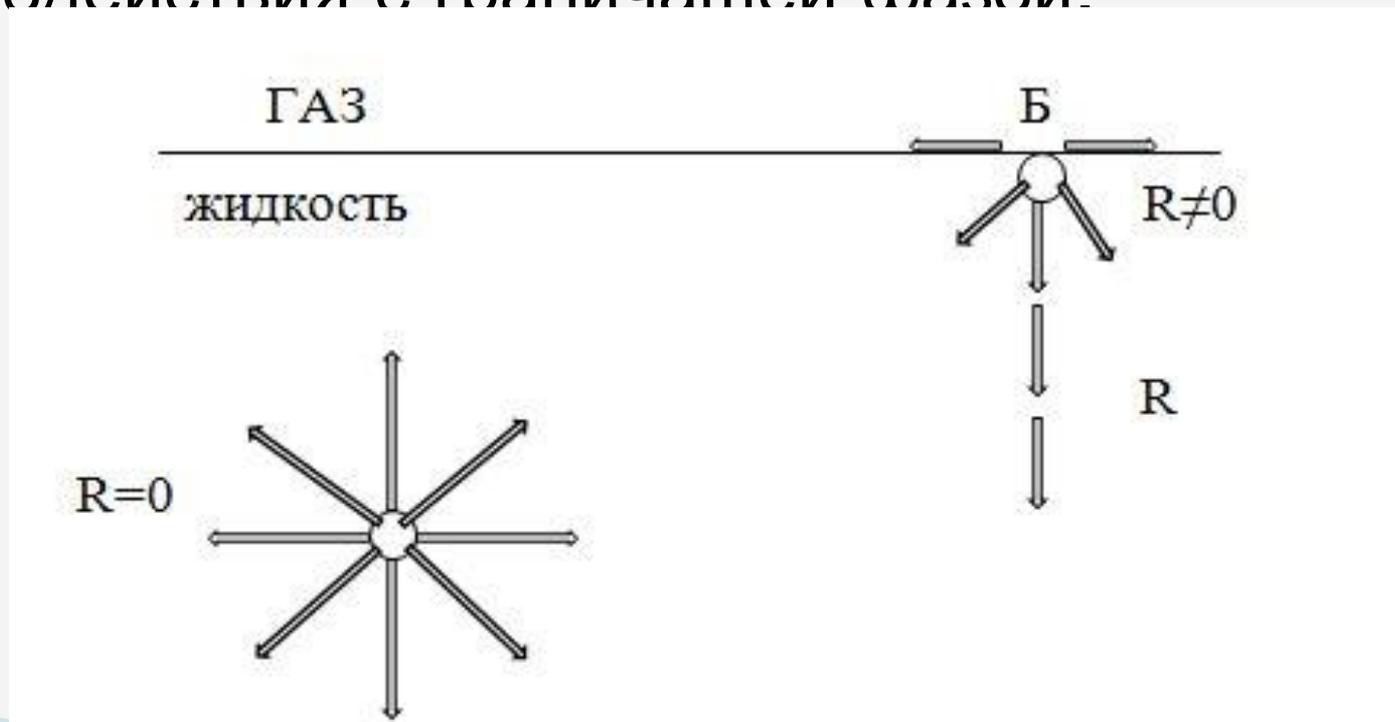
▣ *Особые свойства дисперсных частиц*

- ▣ Особенностью строительных материалов является то, что все они, за некоторым исключением, - гетерогенные дисперсные системы, которые состоят из двух и более фаз.
- ▣ Реальные тела взаимодействуют между собой и окружающей средой. Поэтому поверхность раздела фаз является главным местом, где осуществляются межфазные взаимодействия и образуются новые контакты и структуры.
- ▣ Свойства поверхности раздела тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше удельная поверхность системы.

▣ **Особые свойства молекул поверхностных слоев материалов**

- ▣ Твердые тела обладают поверхностями раздела с соседними фазами. При этом состояние молекул вещества в объеме и в поверхностном слое не одинаково.
 - ▣ Основное различие состоит в том, что поверхностный слой молекул твердого тела или жидкости обладает избытком энергии (энергии Гиббса) в сравнении молекулами объемной фазы.
- 

- Наличие избытка поверхностной энергии обусловлено неполной компенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.



▣ *Силы, действующие на молекулу жидкости в объеме и на поверхности*

- ▣ Под влиянием некомпенсированных сил находятся все молекулы поверхностного слоя жидкости.
- ▣ Притяжением со стороны молекул воздуха можно пренебречь и считать, что сила притяжения поверхностных молекул жидкости, занимающих площадь в 1 м^2 молекулами глубинных слоев, равна внутреннему давлению данной жидкости.

- Под *внутренним давлением* жидкости понимают силу притяжения между молекулами жидкости в ее объеме.
- Величина *внутреннего давления жидкостей*, особенно полярных, очень велика и составляет около 10^8Па .
- Силы притяжения, равные внутреннему давлению, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубь объема, уменьшая площадь поверхности до минимального возможной при данных условиях.
- Этим объясняется шарообразная форма капель жидкости, находящихся в свободном состоянии, в аэрозолях, туманах, пенах, эмульсиях.

□ Поверхностная энергия и поверхностное натяжение жидкости

- Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу внутреннего давления, т.е. совершить определенную механическую работу.
- Чем больше поверхность жидкости S , тем большую работу (энергию) надо совершить (затратить). Эта поверхностная энергия (называется энергией Гиббса) равна:

$$□ E_t = \sigma * S?$$

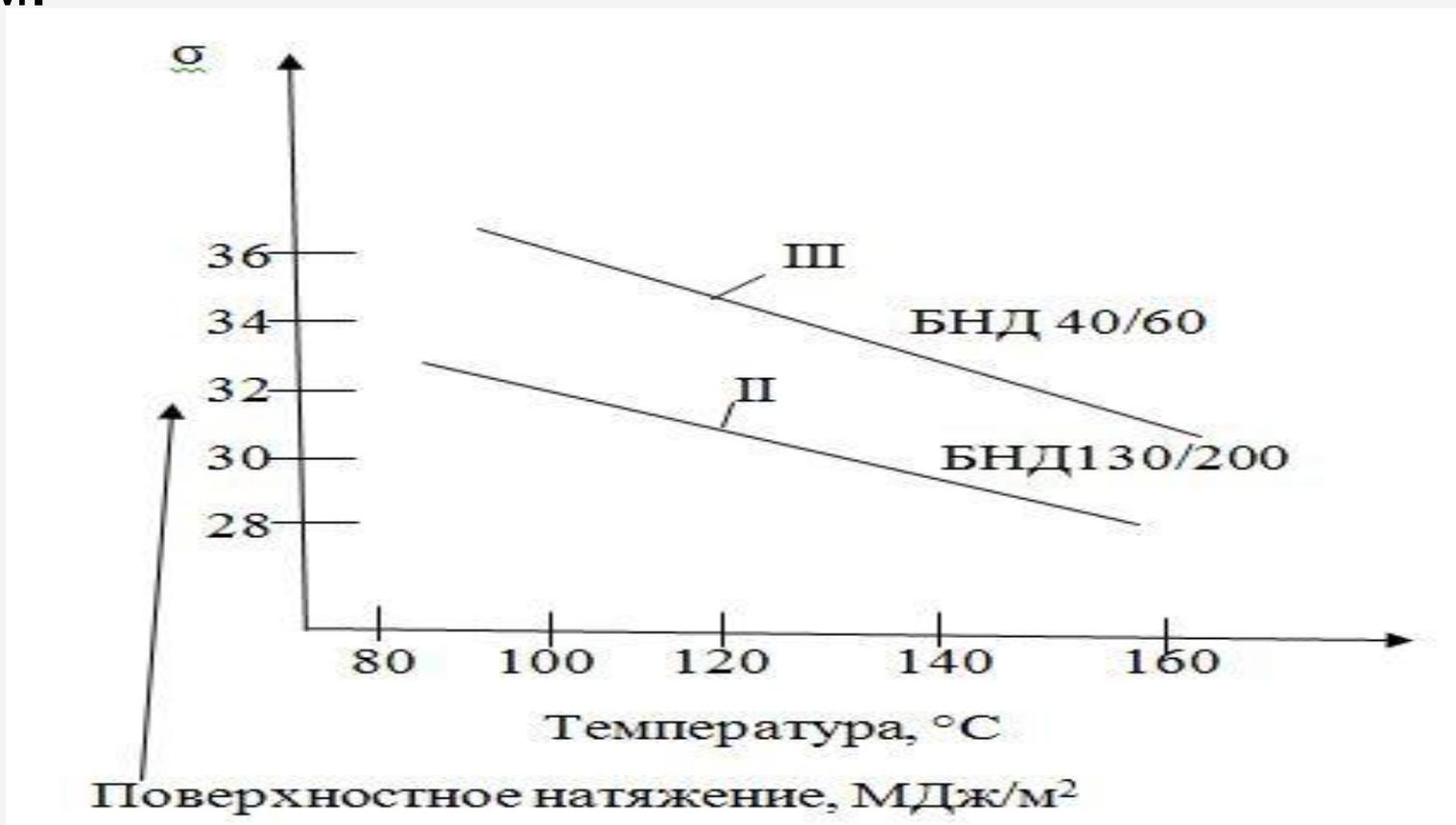
- где σ – коэффициент поверхностного натяжения, т.е. удельная работа (энергия), которую надо затратить, чтобы увеличить поверхность жидкости на единицу.

- Коэффициент поверхностного натяжения (или просто поверхностное натяжение) σ является важной характеристикой любой жидкости:

$$\sigma = \frac{E_r}{S}$$

- Физический смысл поверхностного натяжения может иметь энергетическое и силовое выражение.
- σ равна работе, затраченной на образование единицы поверхности. Энергетической единицей σ является Дж/м².
- Силовое определение поверхностного натяжения формулируется следующим образом: σ – это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при данном объеме. В этом случае единицей измерения является Н/м.

- Поверхностная энергия и поверхностное натяжение зависят от температуры. Эта закономерность относится и к битумам.



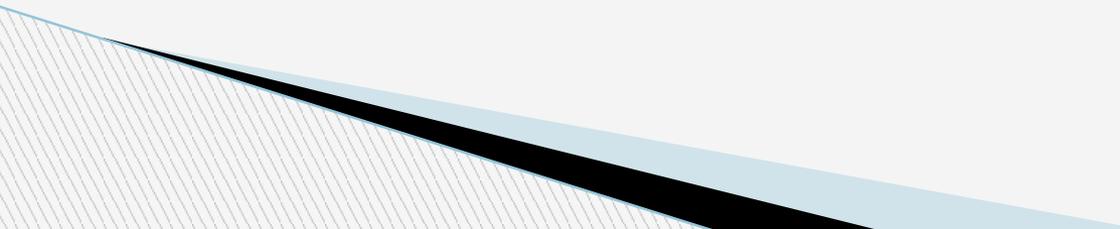
Зависимость поверхностного натяжения битумов III структурного типа марок БНД 40/60 и БНД 130/200

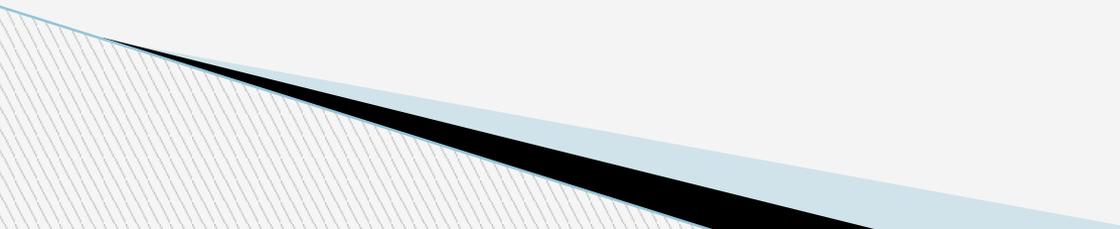
- Большое значение для поверхностного натяжения имеет полярности жидкостей. Термином «полярность» обозначает интенсивность молекулярных сил сцепления вещества, которая в основном определяется моментом диполя, поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью вещества.
- До сих пор нет общепринятых методов для определения поверхностного натяжения твердых тел. Учитывая, что оно у твердых тел значительно больше, чем у жидкостей, следует стремиться к целенаправленному управлению структурообразованием системы «твердое тело – жидкость», эффективно регулируя, в первую очередь, поверхностное натяжение твердых компонентов в процессе их технологического взаимодействия с жидкими (перемешивание, уплотнение и др.).

▣ Смачивание. Когезия и адгезия. Адсорбция

▣ Смачивание

- ▣ Приготовление широко распространенных строительных материалов (цементобетонов, асфальтобетонов, керамики, пластмасс, мастик) обязательно включает важную технологическую операцию – покрытие твердой фазы (частиц минеральных материалов) жидкой дисперсной средой (водой, битумом, полимером, эмульсией).

- Это делается для того, чтобы придать системе подвижность и осуществить формирование изделия.
 - В отдельных случаях создания каркасных материалов или защиты бетонных и каменных конструкций от коррозии широко используют пропитывание пористых систем специальными жидкостями.
 - В обоих случаях сталкиваемся с фундаментальным явлением – смачиванием.
- 

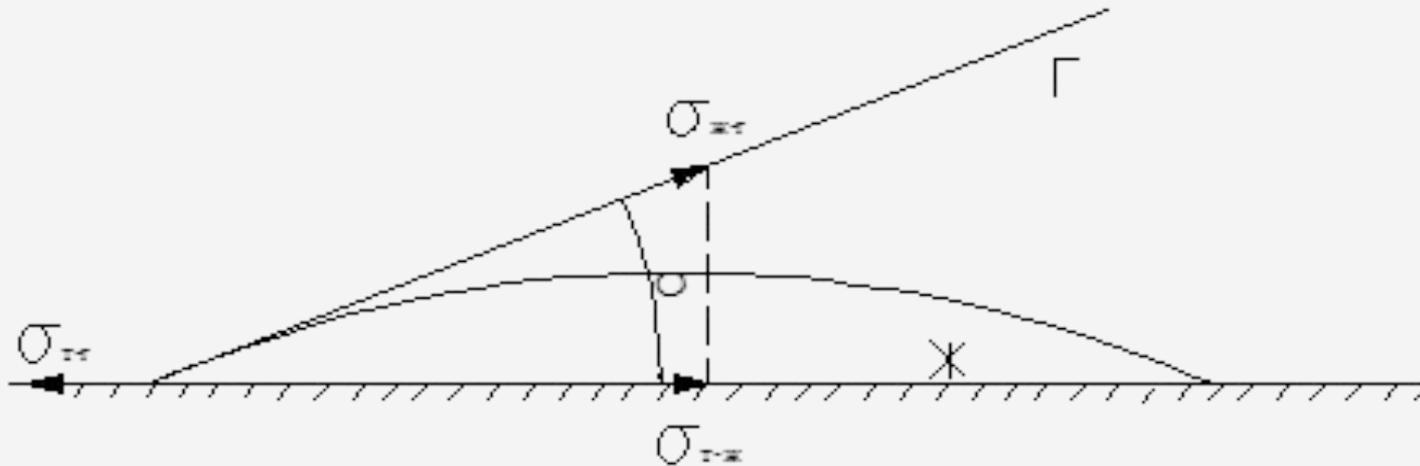
- По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания:
 - **1) иммерсионное смачивание**, когда твердое тело полностью погружается в жидкость (в этом случае участвуют две фазы: жидкость и твердое тело);
 - **2) контактное смачивание**, которое протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).
- 

- Количественной мерой процесса смачивания может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью. Этот угол называется краевым углом смачивания и обозначается Θ . Значения Θ могут меняться в пределах от 0 до 180° . Величину угла смачивания отсчитывают между твердой поверхностью и касательной, жидкой и газообразной фаз. Измерение угла производят со стороны жидкости.



Краевые углы смачивания: а – смачивающая жидкость;
в – несмачивающая жидкость

- Угол смачивания, который устанавливается при равновесии трёхфазной системы
- «Твердое тело – жидкость – газ», зависит только от поверхностного натяжения на границах раздела фаз.
- Если рассматривать поверхностное натяжение как силу, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз, то связь между углом смачивания и поверхностными натяжениями можно выразить графически.



Краевой угол смачивания при равновесном контактном смачивании

В случае, если $\sigma_{1/\Gamma} > \sigma_{\Gamma/\text{ж}}$, тогда

$$\sigma_{1/\Gamma} = \sigma_{1/\text{ж}} + \sigma_{\text{ж}/\Gamma^*} \cos \Theta.$$

- ▶ **Связь между углом смачивания и поверхностными натяжениями выражается уравнением Юнга:**

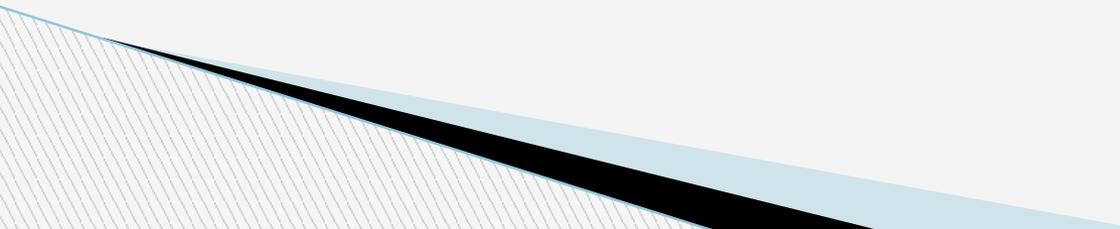
$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{Т/Г}} - \sigma_{\text{Т/Ж}}}{\sigma_{\text{Ж/Г}}}$$

- ▶ где $\sigma_{\text{Т/Г}}$, $\sigma_{\text{Т/Ж}}$, $\sigma_{\text{Ж/Г}}$ – три силы, действующие на единицу длины периметра смачивания.
- ▶ Выражение $\sigma_{\text{Т/Ж}} + \sigma_{\text{Т/Г}} \cos \theta$ представляют собой проекцию вектора $\sigma_{\text{Ж/Г}}$ на горизонтальную плоскость.
- ▶ Из последнего уравнения следует, что процессом смачивания можно управлять, изменяя поверхностные натяжения в системе. Наиболее эффективным методом являются введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в жидкую фазу или предварительная обработка твердой поверхности растворами ПАВ.

- Очевидно, что полной смачиваемости должны отвечать условия $\Theta = 0^\circ$, а $\cos \Theta = +1$, а полной несмачиваемости – условия $\Theta = 180^\circ$, $\cos \Theta = -1$. Полного несмачивания никогда не соблюдается, потому что имеются силы взаимодействия, хотя бы и очень малые, между жидкостью и твердой поверхностью. Обычно считают, что при $\Theta < 90^\circ$ происходит смачивание, при $\Theta > 90^\circ$ - несмачивание.
- Полное смачивание имеет место например, при взаимодействии воды с кварцем (в атмосфере воздуха $\Theta = 3^\circ - 4^\circ$), вода смачивает графит ($\Theta = 55-60^\circ$), тальк ($\Theta = 69^\circ$), битум ($\Theta = 90^\circ$), плохо смачивает парафин ($\Theta = 106^\circ$). Вода смачивает практически любую поверхность.

- Красивые углы смачивания легко измеряются экспериментально. Для этого применяют метод проектирования капли на экран с помощью специального прибора. Твердые поверхности, которые при контакте с жидкими средами имеют $\Theta < 90^\circ$, называют *лиофильными*, а в случае, если жидкость – вода, то *гидрофобными*.
- Твердыми поверхности, смачивающиеся жидкостями и имеющие при контакте $\Theta > 90^\circ$, называют *лиофобными*, а в случае, если жидкость – вода, то *гидрофобными*.
Общим правилом является то, что их двух жидкостей лучше смачивает твердую поверхность та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая, а энергия взаимодействия – наибольшая.

□ Когезия и адгезия

- **Когезия и адгезия** – два фундаментальных свойства жидких сред, которые позволяют прогнозировать поведение многих строительных материалов.
 - Можно наблюдать когезию битумов, полимеров, а также адгезию цементного теста, полимеров, битумов в их эмульсий к твердой поверхности. В этих явлениях значительную роль играет смачивание.
- 

▣ Когезия

- ▣ **Когезией** называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которые включают все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.
- ▣ Простейший пример когезии – прочность однородных веществ в жидком состоянии (битум, деготь, полимер) или в виде твердого тела (прочность асфальтобетона).
- ▣ Таким образом, когезия определяет существование вещества в конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Такие состояния характеризуются высокой когезией. Газообразные вещества обладают малой когезией.

Адгезия

- ▣ Адгезия – слипание разнородных молекул твердых или жидких тел.
- ▣ Количественно когезию и адгезию характеризуют величиной работы когезии W_k и работы адгезии W_a .
- ▣ Работа когезии равна энергии, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы. Численно работа когезии, Дж/м², равна удвоенную значению поверхностного натяжения σ .

▣ **Работа адгезии** – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. По величине работы адгезии можно прогнозировать прочность адгезионной связи (прилипания, склеивания). Работу адгезии выражают также в Дж/м².

▣ Работа адгезии будет на $\sigma_{аб}$ меньшей:

$$\square \quad W_a = \sigma_a + \sigma_b - \sigma_{аб}.$$

▣ Из этого уравнения очевидно, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела между фазами А и Б (это достигается при введении добавок ПАВ). На явлении адгезии основано действие клеев и вяжущих веществ (битумов, цементных растворов) в асфальто- и цементобетонах.

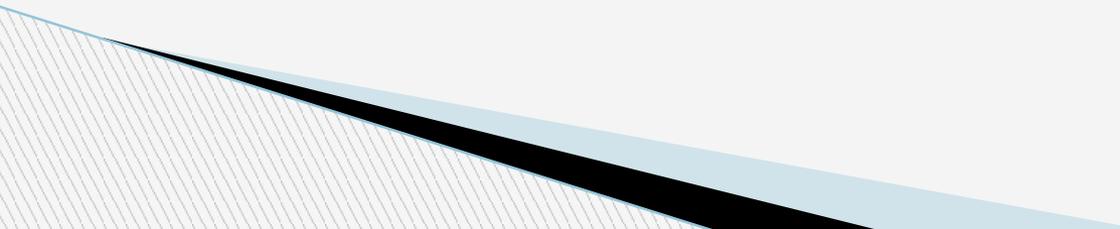
□ Использование указанного уравнения для случая адгезия «твердое тело жидкость» дает:

$$□ W_a = \sigma_{\text{т/ж}} + \sigma_{\text{т/ж}} \cos \Theta = \sigma_{\text{т/ж}} (1 + \cos \Theta).$$

□ Это уравнение носит название уравнение Дюпре.

▣ Адсорбция

- ▣ Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердым материалами или жидкостями называются адсорбцией. Вещества, которые поглощают, называются *одсорбентами*, а те вещества, что поглощаются – *адсорбатами*.
- ▣ По сути дела адсорбция – самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

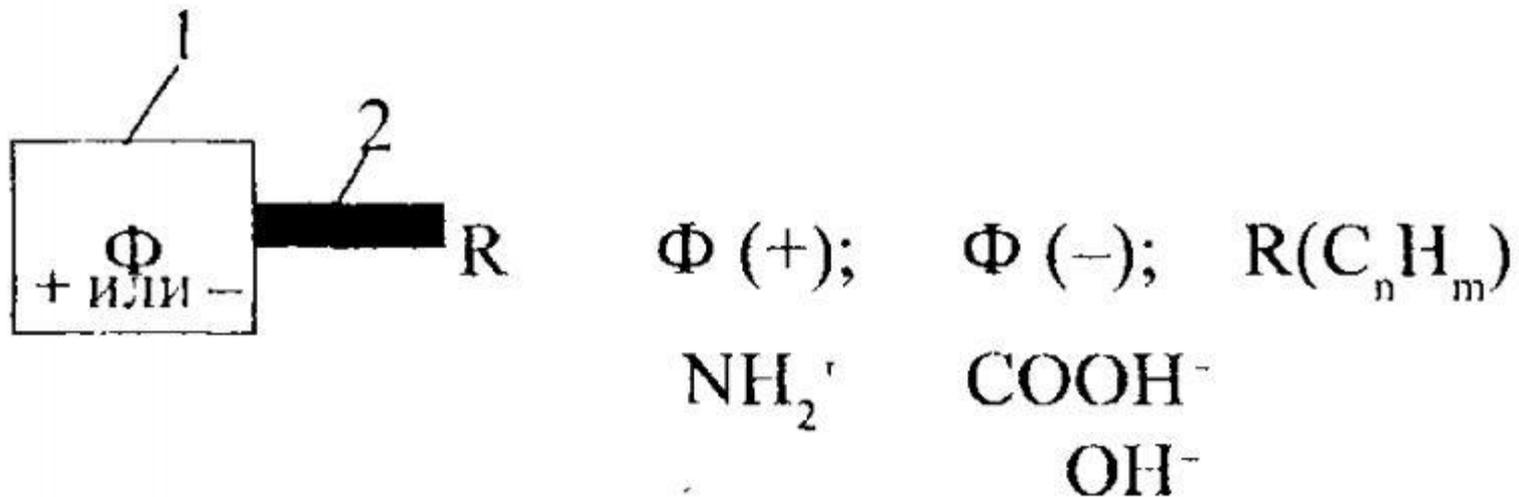
- Адсорбция является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил.
 - Физическая адсорбция на поверхности осуществляется с большой скоростью, если поверхность адсорбента легкодоступна для молекул адсорбата.
 - В пористых адсорбентах адсорбция протекает медленнее и с тем меньшей скоростью, чем тоньше поры адсорбента.
- 

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их применение в дорожном строительстве

Структура ПАВ

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют такие химические соединения, которые адсорбируются на поверхности раздела жидкостей и твердых тел и влияют на их физико-химические или химические свойства.

ПАВ являются соединениями, молекулы которых состоят из двух главных частей - радикала R и функциональной группы (функционала Φ). Простейшие молекулы ПАВ обычно представляют в виде своеобразных «головастика», у которых «головкой» является функциональная группа (квадрат), с которой связан достаточно длинный «хвостик» - углеводородный радикал R .



Условные обозначения молекулы ПАВ:

1 - функциональная (полярная) группа, имеющая электрический заряд (+ или -);

2 - углеводородный радикал (не имеет заряда)

- Радикал представляет собой группу атомов, которая при химических реакциях остается постоянной и переходит из молекулы одного соединения в молекулу другого. Образование радикалов происходит, например, при отщеплении от молекул углеводородов органических соединений атома водорода.
- После потери атома водорода *оставшаяся группа атомов называется алифатическим или жирным радикалом*, который обозначается буквой R. Место отщепленного атома водорода в молекуле может занять другой атом или группа атомов, обладающих определенными свойствами, которые могут сделать молекулу «дипольной», т.е. образовать в ней дипольный момент. *Такие атомы или группы атомов называются функциональными группами (функционалом).*

Наиболее часто встречаются в составе ПАВ следующие функциональные группы:

– гидроксильная ($-\text{OH}$);

– карбоксильная ($-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ или $-\text{COOH}$);

– аминная ($-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ / \\ \text{H} \end{array}$ или NH_2);

– нитрогруппа ($-\text{NO}_2$);

– сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$);

– альдегидная ($-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ / \\ \text{O} \\ // \end{array}$).

□ Также роль функциональных групп в составе ПАВ могут выполнять :

- - все галогены (-Cl, -Br, -F, -I);
- - кислород (- O -);
- - азот (- N);
- - сера (- S--)
- - металлы (- Me).

□ В зависимости от того, какая из функциональных групп будет присоединена к углеводородному радикалу, будут зависеть химические, физические и физико-химические свойства вещества.

- Соединения, где алифатический радикал содержит менее 10 атомов углерода, не обладают поверхностной активностью, т.е. способностью адсорбироваться и понижать поверхностное натяжение жидкостей или поверхностную энергию твердых тел.
- При содержании в радикале молекул более 10 атомов углерода такие соединения являются поверхностноактивными и **называются *высшими жирными ПАВ*** (высшие жирные кислоты, высшие жирные спирты, высшие жирные амины и т.п.)

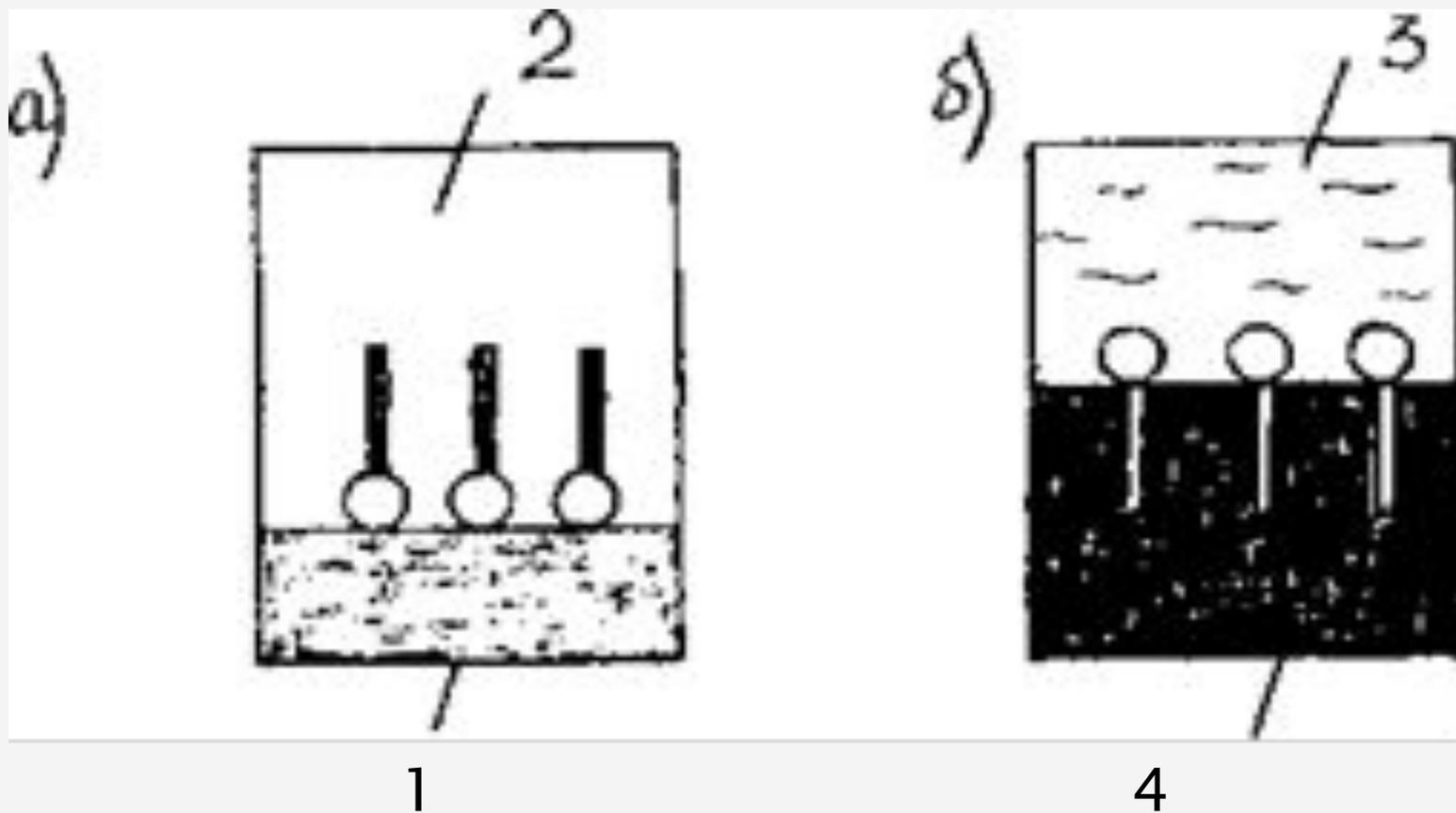


При контактах «твердое тело-жидкость» адсорбционный слой ПАВ обеспечивает тесную связь на границе раздела фаз.



Если какая-либо поверхность полярна (имеет положительный или отрицательный энергетический заряд), то она притягивает (адсорбирует) противоположно заряженные полярные группы молекул ПАВ, которые при этом будут ориентированы углеводородными (незаряженными) радикалами наружу (см. рис.)

□)



Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое поверхности веществ:

а - на твердой поверхности; **б** - на поверхности раздела неполярной жидкости (битума) с полярной (вода); **1** - твердое тело; - воздух или жидкость; **3** - полярная жидкость (например, вода); **4** - неполярная жидкость (например, битум)

- Такая поверхность, покрытая мономолекулярным слоем ПАВ, приобретает свойства, характерные для углеводов: она не будет смачиваться водой и поэтому будет гидрофобной или водоотталкивающей.
- Скопления ионов ПАВ, самопроизвольно возникающие в объеме растворов, называются **мицеллами**. Их образование в водных растворах и в углеводородной среде происходит по-разному. В водных растворах мицеллы возникают, когда углеводородные цепи ионов ПАВ достаточно длинные и содержат не менее 10 атомов углерода.

- Известно, что мицеллы существуют только тогда, когда концентрация ПАВ в растворе превысит некоторое критическое значение - критическую концентрацию мицеллообразования.
- В растворах умеренной концентрации мицеллы имеют шарообразную форму, а в более концентрированных - пластинчатую.
- Во внутренней части мицелл (ядрах) могут растворяться жидкости, противоположные по природе той среде, где возникли мицеллы. Благодаря этому, например, углеводородные жидкости (битумы), практически не растворимые в воде, растворяются в водных растворах ПАВ.

-
-
- Это имеет очень большое практическое значение, например, при приготовлении эмульсий, а также влияет на свойства пленок органических вяжущих, наносимых на поверхность минеральных частиц.

Классификация ПАВ

- Классификацию ПАВ подразделяют по ряду признаков на три основных вида:
 - по способности образовывать ионы и заряду ионов;
 - по механизму действия;
 - по растворимости в воде и маслах.
- Классификация ПАВ по способности образовывать ионы и заряду ионов
- Все поверхностно-активные вещества разделяются на две большие группы: **ионогенные** соединения, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы, и **неионогенные**, которые на ионы не диссоциируют.

- В зависимости от того, какими ионами (с положительным или отрицательным электрическим зарядом) обусловлена поверхностная активность ионогенных ПАВ, то есть соответственно катионами («+») или анионами («-»), они делятся на катионактивные, анионактивные и амфотерные (имеющие две разнополярные функциональные группы).
- Анионные ПАВ активны в щелочных растворах, катионные - в кислотах, амфотерные - в тех и других.
- Анионактивные ПАВ диссоциируют в щелочных растворах с образованием отрицательно заряженных ионов (анионов)

- Катионактивные ПАВ при диссоциации в кислых растворах образуют положительно заряженные ионы (катионы).
- Амфотерные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый («-»), другая - основной («+») характер, например, карбоксильную (COOH) и аминную (NH_2^+) группы.

□ **К анионактивным ПАВ относятся:**

- - карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (RCOOMe);
- - алкилсульфаты (ROSO_2OMe), а также вещества, содержащие другие типы анионных гидрофильных групп, например, фосфаты (соли фосфорных кислот).

- **К катионактивным ПАВ относится** ряд веществ. Основную группу представляют **амины**.

- Это азотсодержащие соединения, являющиеся продуктами замещения 1-3 атомов водорода в аммиаке (NH_3)

- **К амфотерным ПАВ относятся белки.**

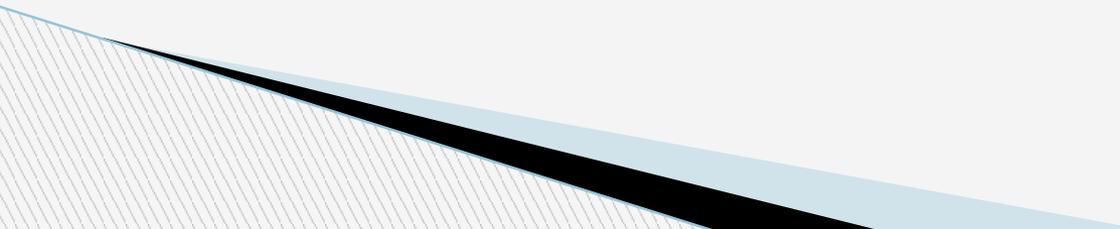
▣ Неионогенные ПАВ

▣ Значительный интерес для практики представляют кремнийорганические ПАВ.

▣ К кремнийорганическим ПАВ относятся

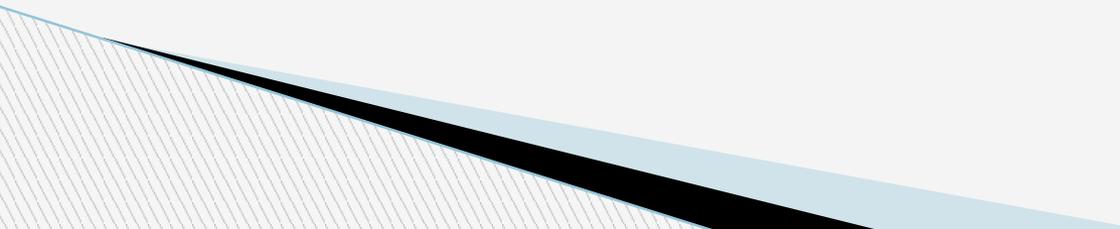
низкомолекулярные соединения, имеющие в молекуле связь «кремний-углерод» (Si—C), и функциональные группы, за счет которых образуется их химическое взаимодействие с поверхностью различных материалов.

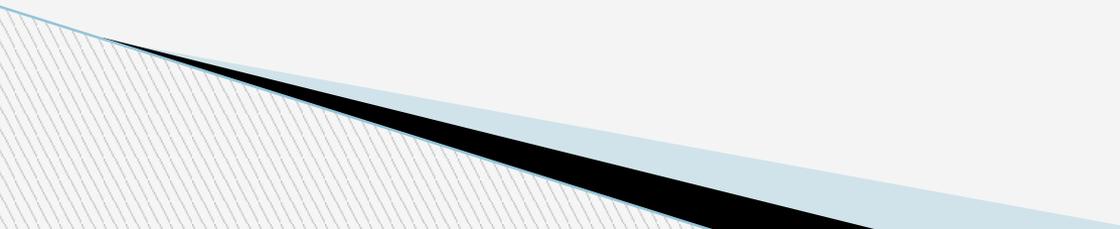
□ Классификация ПАВ по механизму действия

- Все ПАВ на четыре группы, учитывая их различное действие в дисперсных системах.
 - К первой группе отнесены низкомолекулярные ПАВ, дающие истинные растворы в воде, например, спирты.
 - Такие ПАВ являются слабыми смачивателями и пеногасителями.
- 

- **Ко второй группе относятся ПАВ**, диспергаторы и эмульгаторы. Они не образуют сложных структур ни в объеме растворов, ни в поверхностных граничных слоях.
- Однако адсорбируясь на поверхности взаимодействующего вещества, они эффективно понижают поверхностное натяжение жидкости или поверхностную энергию твердого тела, что значительно облегчает процесс образования новых поверхностей, то есть диспергирования в данной среде.
- Применение ПАВ этой группы имеет большое практическое значение при помоле каменных материалов и получении однородных строительных композиций. **К таким ПАВ относятся жирные кислоты, их водорастворимые соли, катионактивные основания и соли, а также кремнийорганические соединения.**

- В третью группу объединены ПАВ, являющиеся хорошими стабилизаторами. У этих ПАВ поверхностная активность сравнительно мала вследствие симметричного распределения полярных и неполярных групп в молекулах.
- Однако такие ПАВ могут образовывать структурные гелеобразные защитные оболочки с гидрофильной поверхностью, что препятствует агрегированию частиц: их *коагуляции и коалесценции*.
- Эти ПАВ являются хорошими пластификаторами. В виде очень малых добавок они «разжижают» (пластифицируют) структуры, понижая их прочность и структурную вязкость. В строительных смесях это позволяет уменьшить их водопотребность.

- Используя эти ПАВ в цементных растворах и бетонах, можно переходить к жестким и вместе с тем однородным смесям, не повышая водоцементное отношение (В/Ц) ради сохранения требуемой удобоукладываемости смесей.
 - В целом подобные добавки повышают плотность и морозостойкость бетона, что приводит к увеличению его прочности и долговечности, а также позволяет получить экономию цемента на 10-20%.
 - Это значительно повышает морозостойкость бетона.
- 

- Большую практическую пользу приносят ПАВ этой группы и в технологии получения битумоминеральных материалов:
 - - повышают сцепление битума с минеральными заполнителями (песком и щебнем).
 - Этот эффект достигается путем гидрофобизации минеральных поверхностей в результате химической адсорбции ПАВ.
- 

- - обеспечивают равномерное перемешивание асфальтобетонной смеси;
- - укрепляют, стабилизируют грунты, используемые в качестве конструктивного слоя дорожных одежд.
- **Четвертая группа ПАВ** – это вещества обладающие высокой поверхностной активностью, смачивающим и гидробизирующим эффектом.
- Они являются эффективными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсии . В эту группу входят малая жирных кислот и аминов.

□ Классификация ПАВ по растворимости в воде и маслах

- В некоторых случаях применяются классификация ПАВ на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.
- Растворимость ПАВ в той или иной среде обуславливается ,как уже отмечалась ранее, молекулярной структурой: количеством и активностью полярных функциональных групп и длиной углеводородного радикала.

▣ **Влияние ПАВ на взаимодействие битумов с минеральными материалами**



▣ **Битумы**



▣ **Битум** – органический вяжущий материал, обладающий рядом ценных технологических и эксплуатационных свойств.

▣ Он хорошо связывает минеральные частицы в монолит, и после уплотнения смеси формируется прочная структура дорожных композиционных материалов – асфальтобетонные покрытия.

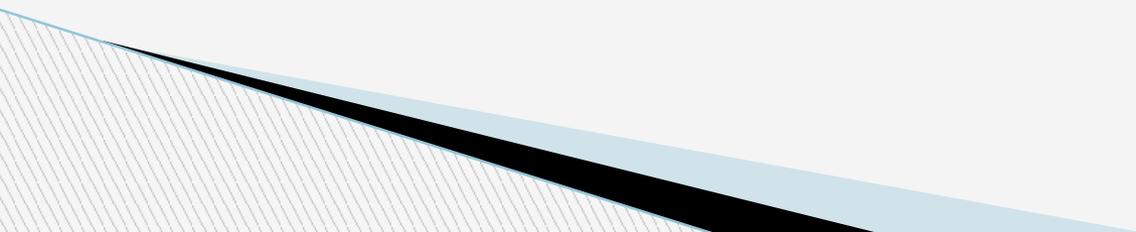
- Важным критериям качества битумов является содержание в них групп тех или иных химических соединений (групповой состав).
- Основные группы соединений отличаются молекулярными массами и степенью растворимости в селективных растворителях. **К основным группам относятся: асфальтены, смолы и масла.**
- **Битумы содержат некоторое количество ПАВ: асфальтогеновых кислот и их ангидридов.** Кроме того, поверхностно – активные компоненты содержатся в асфальтенах и смолах.

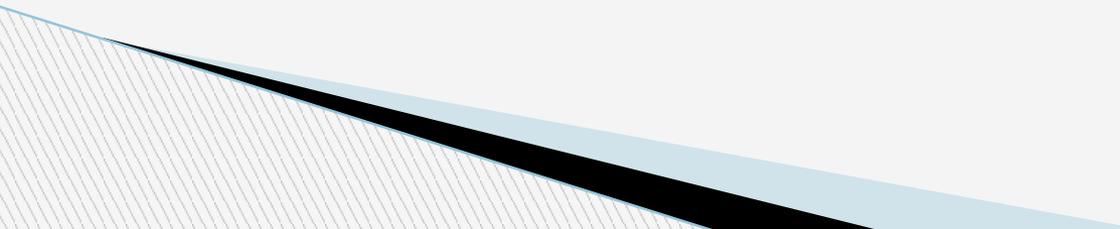
Влияние ПАВ на взаимодействие битумов с минеральными материалами различной природы

- Начальной стадией формирования адгезионного контакта в системе «битум-минеральная поверхность» является приближение молекул битума к поверхности твердого тела. Этот процесс может ускоряться повышением температуры, введением пластификаторов и растворителей.
- На второй стадии между битумом и поверхностью минерального материала начинают действовать молекулярные силы. Таким образом, необходимым условием адгезии является смачивание битумом поверхности минерального материала. ПАВ, содержащиеся в битуме или нанесенные на поверхность минерального материала, улучшают смачивание.



- Если химическое взаимодействие отсутствует, то адсорбция будет только физической, непрочной, имеющей обратимый характер. При этом битум легко вытесняется водой с поверхности, например, щебня.
- Смачивание и адсорбция сопровождаются ориентацией молекул ПАВ на поверхности твердого тела.



- Так как в битумах содержатся ПАВ главным образом анионного типа, то хемосорбционные процессы возможны только на поверхности минеральных минераллов, содержащих оксиды щелочноземельных и тяжелых металлов, например, на поверхности известняков, доломитов, имеющих положительно заряженный поверхностный потенциал.
 - На поверхности же минеральных материалов кислых горных пород адсорбция обычно имеет только физический характер.
 - Активность минерального материала зависит от наличия на поверхности активных адсорбционных центров, по которым осуществляется контакт между битумом и минеральным материалом.
- 

- Часто частицы кварцевого песка хорошо прилипают к битуму, поскольку на его зернах присутствуют тончайшие пленки оксидов или гидратированных оксидов Fe, Al или аморфного кремнезема, имеющего повышенную химическую активность.
- Для улучшения свойств битумных контактов с минеральными материалами обычно используются различные ПАВ анион- и катионактивного типа.
- Установлено, что карбоксильные соединения закрепляются на поверхности минералов как в молекулярной, так и в ионной форме. Поэтому существенное значение имеет предварительная активация минеральной поверхности катионами поливалентных металлов.

- При активации кварца (например, известью) ионы ПАВ ассоциируются ионами кальция, ориентируясь углеводородными радикалами наружу.
- Лучший эффект при усилении адгезии битумов к минеральным материалам достигается всегда в тех случаях, когда ПАВ вступает в химическое взаимодействие с минеральной подложкой и образует на ней не растворимые в воде хемосорбционные соединения.
- Катионактивные ПАВ | типа высших жирных аминов обычно химически взаимодействуют с минералами кислой и основной природы, а анионактивные ПАВ типа высших жирных кислот - с минералами только основной природы.

▣ **Активаторы поверхности минеральных материалов и их применение в дорожном строительстве**

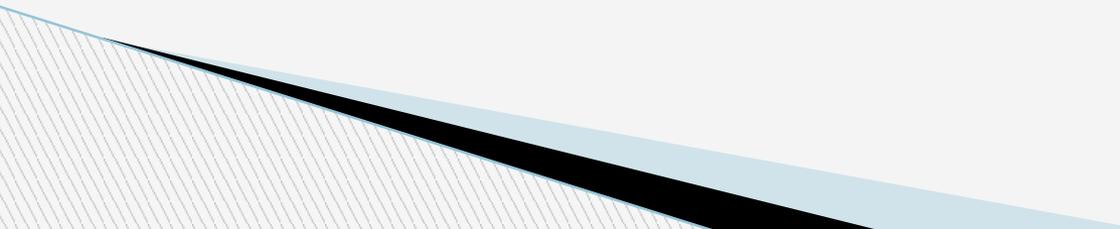
▣ **Активаторы поверхности минеральных материалов**

- ▣ Кроме ПАВ, которые усиливают адгезию битума к минеральным материалам, такую же функцию могут выполнять некоторые неорганические вещества, такие как известь Ca(OH)_2 , цемент, растворы хлористого кальция CaCl_2 , соли железа FeSO_4 и FeCl_2 , алюминия $\text{KAl(SO}_4)_2$, меди CuSO_4 и др.
- ▣ Сущность этого эффекта заключается в активации или модифицировании поверхности минеральных материалов, связанной с ее электризацией (зарядом). Механизм, лежащий в основе этого явления, весьма сложен и еще недостаточно изучен.

- На поверхности любого твердого тела существует двойной электрический слой (ДЭС). ДЭС - совокупность электрических зарядов противоположных знаков, распределенных вдоль границы контакта двух фаз.
- **ДЭС** - электрически нейтральный слой, образованный двумя близкими друг к другу слоями электрических зарядов противоположного знака, но с одинаковой поверхностной плотностью. ДЭС возникает на границе раздела двух фаз (как правило, в системе «твердое тело-жидкость»).
-
- Однако установлено, что на поверхности даже идеально сухого тела всегда находится ион ОН . Поэтому справедливо считать, что ДЭС также может возникать на границе «твердое тело-воздух» (через гидроксильные группы).

- Величина заряда поверхности может оцениваться так называемым «дзета-потенциалом» ζ , (рис. А.24), характеризующим сгущение электрической энергии около межфазной границы, где плотность зарядов максимальна.
- Чем больше валентность ионов жидкой фазы, контактирующей с поверхностью твердого тела, тем сильнее они будут притягиваться противоположно заряженной поверхностью.
- Исследования показали, что катионы различной валентности по их возрастающей адсорбционной способности располагаются в следующей последовательности:
 $K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+} \dots$

- Вещества-активаторы, содержащие многовалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+}), насыщая поверхность отрицательно заряженных минералов (SiO_2), могут не только снизить ζ -потенциал их поверхности до нуля, но и перезарядить эту поверхность.
- Это имеет огромное практическое значение в области дорожного материаловедения, поскольку большинство дробленых горных пород и песков, используемых в качестве заполнителей в битумоминеральных материалах, имеет отрицательно заряженную поверхность и битумы, также обладающие отрицательным зарядом, плохо к ней прилипают.

- В результате химической активации поверхности кислых минеральных материалов неорганическими активаторами изменяются свойства контактирующих с ними битумов и битумо-минеральных смесей, улучшаются условия их перемешивания, открывается возможность использования влажных минеральных материалов при применении битумных эмульсий, повышается водо- и морозоустойчивость дорожных покрытий.
 - Одновременно неорганические активаторы химически взаимодействуют с компонентами группового состава битумов, изменяя его структуру.
 - При этом могут образовываться новые ПАВ, улучшающие условия смачивания и растекания вяжущего по минеральной поверхности.
- 

- Для усиления эффекта гидрофобизации и адгезионных свойств поверхности минеральных заполнителей в битумы иногда наряду с минеральными активаторами вводят ПАВ, например, высокомолекулярные карбоновые кислоты.
- Благодаря такой физико-химической компаунд'-активации можно значительно улучшать свойства асфальтовых бетонов (особенно при применении малоактивных кварцевых песков, гранитных высевок и др.).

□ Неорганические электролиты-активаторы имеют широкий спектр применения в дорожной отрасли:

- - для обеспыливания дорог низших категорий (гравийных, грунтовых) - NaCl ; CaCl_2 ;
- - известкования - CaO ; Ca(OH)_2 ;
- - силикатирования - $\text{Na}_j\text{O}_n\text{jSiO}_j$ совместно с солями CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Al(SO}_4)_3$;
- - укрепления грунтов.

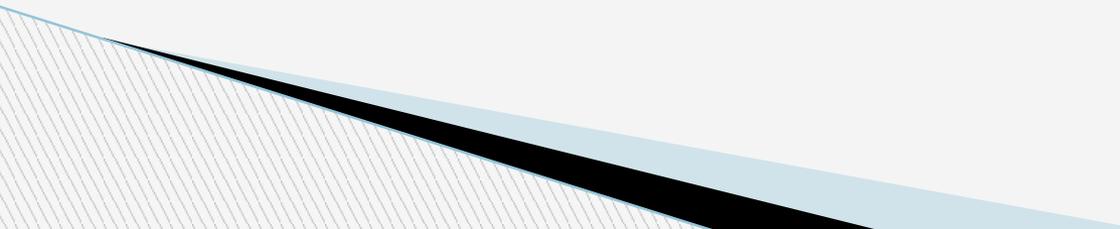
□ Широко используются различные активаторы-электролиты в виде добавок в цементный бетон: NH_4Cl , KNO_3 , NaCl , K_2SO_4 , NH_4OH , Na_2SO_4 , KCl , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 .

- При этом роль таких добавок различна: одни из них только интенсифицируют процесс гидратационного твердения минеральных вяжущих, другие, вступая в химическое взаимодействие с активаторами, сами непосредственно участвуют в формировании структуры цементного камня.

Физико-химическая механика дисперсных систем Физико-химическая механика дисперсных систем - новая пограничная область науки

- Одной из важнейших задач современной науки и техники является получение различных материалов с заданными свойствами. Эту задачу решает пограничная область науки- физико-химическая механика дисперсных систем, основателем которой был академик П.А. Ребиндер
- Сущность физико-химической механики и ее задачи для практики он изложил следующим образом: «Перед химической наукой стоят две равноправные задачи: во-первых, получение новых веществ (синтез или извлечение веществ из природных источников) и, во-вторых, их переработка в материалы и изделия для строительства, техники, научных целей, бытовых нужд и т.д. Вот эту, вторую, задачу и помогает решать физикохимическая механика ...».

- Физико-химическая механика объединила на общей научной основе ряд не связанных ранее друг с другом отраслей техники, печатания в полиграфии, моющих средств, полимеров и пигментов в лакокрасочных системах.
- Учение о коагуляционном и конденсационно-кристаллизационном структурообразовании стало основой производства новых строительных материалов - бетонов, керамики и металлокерамики, переработки полимеров с активными наполнителями в различные изделия, а также и новую рациональную интенсивную технологию.

- П.Л. Ребиндер сформулировал задачу физико-химической механики строительных материалов: они должны сопротивляться действию внешних сил, вызывающих разрушение тела или изменение его формы и размеров.
 - Прочность материалов должна быть достаточно высока в самых сложных условиях использования, например, при длительном действии внешних сил (так называемая длительная прочность, которая всегда ниже кратковременной) или при действии колебательных нагрузок, вызывающих усталость твердого тела, при низких и высоких температурах.
 - Не оптические, электрические или магнитные, а именно механические свойства имеют наиболее общее, универсальное значение. Материал может быть прозрачным или непрозрачным для световых лучей данной длины волны, может быть изолятором или проводником электричества, но он всегда должен обладать достаточно высокой механической прочностью, стойкостью к действию внешних сил и вместе с тем хорошей обрабатываемостью в соответствующих условиях.
- 

- Таким образом, важнейшая проблема получения новых материалов - проблема повышения их прочности, то есть получения материалов с заданными механическими свойствами.
- Это и явилось важнейшей задачей физико-химической механики в области материаловедения.
- Реализация этой задачи позволила снизить вес машин и сооружений, изготавливать тонкостенные конструкции сборного строительства и детали машиностроения, то есть привела к прогрессивному перевороту в целом ряде важнейших областей техники, увеличения прочности материалов.

- **Сущность нового подхода заключается в следующем.**
Известно, что все тела имеют в своей структуре много микродефектов.
- Исследования показали, что в среднем на 1 00 «правильно» и плотно упакованных атомов или молекул первичных частиц, из которых составлено твердое тело, приходится одно такое «слабое место», где расстояние между соседними атомами существенно больше, чем у остальных атомов.
- В этом месте силы сцепления между атомами (прочность их химической связи) гораздо меньше, поскольку силы связи резко убывают с увеличением расстояния. Именно это обстоятельство объясняет, почему прочность реальных тел (то есть всегда дефектных) в сотни раз ниже прочности твердых тел того же состава и структуры, но не имеющих этих микродефектов (идеальные тела).

- Микродефекты в реальных телах могут развиваться под действием даже небольших градиентов температур и малых нагрузок. Они возникают в твердых телах во время первичной обработки материалов и накапливаются в процессе их последующих технологических переделов - вплоть до получения готового товарного материала или изделия. Затем микро- структурные дефекты продолжают накапливаться в материале в период эксплуатации сооружений.
- Таким образом, наличие микродефектов в «правильной» структуре материала и отличает реальные твердые тела от идеальных тел того же состава и строения.

- Современные знания о строении твердых тел позволяют вычислить теоретическую прочность и упругие свойства разных материалов.
- Идеальная прочность составляет сотни тысяч кг/см². Реальная прочность же материалов (сталей, стекол и др.) не превышает 30 тыс. кг/см², что видно из табл.

□ Реальная и теоретическая прочность R_p некоторых материалов на растяжение

| Вид материала | Прочность на растяжение, кг/см ² | |
|---------------|---|---------------|
| | реальная | теоретическая |
| Сталь | 5000 - 30000 | 300000 |
| | | 1000000 |

- Таким образом, реальная прочность материалов составляет только незначительную часть от их теоретической прочности.
- Для образного представления различия между реальной и идеальной прочностью твердых тел академик Г.А. Ребиндер предложил модельную структуру в виде стальной цепи, в которой через 100 стальных звеньев включено одно звено из бумаги. Понятно, что прочность такой цепи будет определяться, конечно, прочностью слабого бумажного звена.
- При измельчении тела в различных мельницах разрушение его будет происходить, прежде всего, по наиболее опасным (слабым) местам структуры. По мере того, как эти микродефекты устраняются, оставшиеся частицы твердого тела («бездефектные») становятся все более прочными, поскольку вероятность наличия в них опасного дефекта будет сведена к минимуму.

- Выдвинута гипотеза: если бы удалось изменить тело так, чтобы и процессе разрушения только раскрывались уже имеющиеся слабые места и не возникало новых, то прочность полученных мелких частиц была бы близка к идеальной прочности твердого тела.
- Следует вывод: для повышения прочности твердых тел данного состава и структуры необходимо тем или иным путем предельно измельчить их, то есть получить их в виде мелких зерен, размеры которых были бы близки к размерам блоков между микродефектами структуры материала.
- Путь создания прочных материалов академик П.А. Ребиндер декларировал следующим образом: «путь к прочности лежит через разрушение».
- Наукой о новых материалах П.А. Ребиндер называл физико-химическую механику.

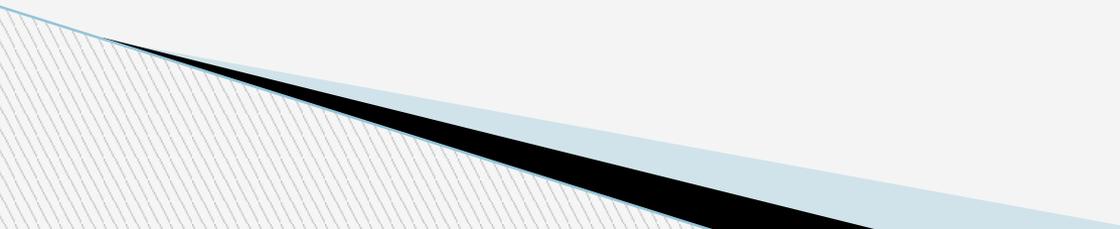
- ▣ **Теоретические основы структурообразования в дисперсных системах и получения материалов с заданными свойствами**
- ▣ **Физико-химическая механика** - это наука о закономерностях формирования структур в самых разнообразных дисперсных системах и материалах, которые устанавливаются путем изучения механизма молекулярно-поверхностных явлений в процессах образования и разрушения этих структур.
- ▣ Установление закономерностей формирования структур позволяет получить материалы с заданными свойствами с помощью технологических процессов переработки разнообразных веществ и материалов, применяемых в качестве исходного сырья.

- Бетонные смеси с $V/C = 0,55-0,60$ обычно не требуют механического воздействия для ее укладки в формы. Однако получающиеся при этом бетоны отличаются высокой пористостью, большим водопоглощением, неморозостойкостью, малой долговечностью.
- Для улучшения структуры бетона используют вакуумирование с помощью вакуум-щитов. При этом происходит отсос лишней воды из БС после ее укладки в формы (до тепловой обработки).

- Процесс виброуплотнения БС является важнейшим фактором в технологии получения нормативной прочности бетона. Для уплотнения БС используют различные способы: виброштампование, вибропрессование, вибропрокат с пригрузом, повторное вибрирование и др. Повышает прочность на 20-30%.
- Эффект виброуплотнения зависит от частоты колебания f и амплитуды A .

◦ Транспортирование бетонных смесей по трубопроводам

- На процессы подачи, распределения и укладки БС приходится около 30% всех трудовых затрат, на этих работах занято около 20% бетонщиков.
- В связи с этим сокращение затрат труда на бетонных работах, продолжительности их производства и стоимости - одна из важнейших задач в строительстве.
- Опыт показал, что наиболее эффективным направлением повышения производительности труда и сокращения трудозатрат на бетонных работах является использование технологии трубопроводной подачи и укладки бетонной смеси бетононасосами, которая позволяет механизировать процесс производства бетонных работ.

- Одной из основных причин значительного различия (часто на несколько порядков) в свойствах бездефектных твердых тел и реальных дисперсных материалов является несовершенство технологических процессов получения последних.
 - Это относится к процессам обработки поверхности частиц исходных компонентов, смешения (гомогенизации) смеси, ее транспортирования и уплотнения.
 - Поэтому вопросам оптимизации технологии производства материалов с минимумом структурных неоднородностей придается огромное значение.
 - В таких системах доминирующим является соотношение между потенциальной энергией взаимодействия (сцепления) частиц и кинетической энергией, передаваемой этим частицам в процессе технологического передела.
- 

- Поэтому методика исследования высококонцентрированных дисперсных систем предусматривает прежде всего изучение закономерностей образования и разрушения пространственных структур дисперсных систем при воздействии на них энергетических факторов внешней среды.
- Таким образом, физико-химическая механика позволяет анализировать процессы образования и разрушения структуры материалов и целенаправленно управлять ими. Она является основой современного материаловедения и технологических процессов, используемых при переработке исходного сырья и получении готовых материалов в виде сложных дисперсных систем

▣ Основные положения физико-химической механики и их применение к дорожно-строительным материалам

- ▣ Физико-химическая механика ставит своей основной задачей управление дисперсной структурой материала с самого начала ее возникновения с тем, чтобы получить систему или материал с заданными свойствами.

□ При управлении структурой строительных конструкционных материалов рекомендуется оптимизировать энергетическое воздействие ряда факторов и их сочетание.

□ К подобным факторам относятся:

□ - механические факторы (воздействия статических, импульсных и вибрационных устройств и механизмов);

□ - физико-химические (влияние адсорбционных добавок (ПАВ), вводимых в сыпучую, жидкую или многофазную дисперсную пластичную систему);

□ - активация компонентов;

□ - термические факторы (изменение температуры в процессе образования и стабилизации дисперсной структуры).

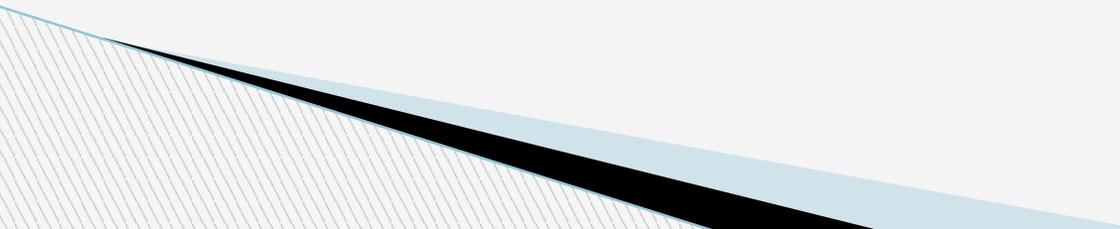
- Сюда можно также отнести и так называемый концентративный фактор, подразумевая под ним соотношение фаз в микро- и макроструктуре высококонцентрированных дисперсных материалов.
- Отличительной особенностью физико-химической механики строительных и конструкционных материалов является комплексный учет всех факторов.
- В дорожном строительстве основными исходными вяжущими компонентами для получения структурных монолитных композиционных материалов служат глины, битумы, дегги (или эмульсии на их основе) и цементы.
- С учётом этого, все разновидности дорожных композиционных материалов можно свести к трем типам систем, формированием структуры которых можно управлять с помощью определенного сочетания научно обоснованных методов

- **Наиболее простой (первый тип) является система, представляющая композиционный материал в виде водосвязного бетона на глинистом вяжущем и любых отощающих заполнителях (песке или песчано-гравийной смеси).**
- В данном случае технологический процесс его получения включает операции по дозированию компонентов смеси, предельному диспергированию глинистых частиц в водной среде минимально допустимого объема.
- Для получения качественного дорожно-строительного материала необходимо гарантировать регулирование водосодержания смеси, считая его основным фактором, определяющим структурообразование материала данного вида.

- *К системам второго типа относятся асфальтовые системы, основополагающим признаком которых является наличие в них органических вяжущих материалов - битумов, дегтей (или водных эмульсий на их основе).*
- В строительных и гидроизоляционных материалах этого типа число факторов, управляющих их структурообразованием, увеличивается; к ним относятся температура (термический фактор), критическое заполнение объема органического вяжущего микрозаполнителем (концентрационный фактор), физико-химические и механические факторы.

- *К системам третьего типа физико-химическая механика относит бетоны на минеральном вяжущем - цементные бетоны и им подобные.*
- Управляющим фактором здесь являются водоцементное отношение и частично термический фактор, позволяющий регулировать процессы гидратации с помощью гидротермальной обработки.
- Для регулирования структуры цементных бетонов также применяются различные ПАВ (от простых до суперпластификаторов).

- *Основное требование к прочным и долговечным материалам: все они должны быть высокодисперсными с сильно развитой межфазной поверхностью.*
- Это может быть только в случае применения мелкодисперсных составляющих.
- *Следует избегать чрезмерной дисперсности твёрдой фазы: вполне приемлемо, если асфальтобетон будет просто песчаным. Главное, чтобы песчаные зёрна были мелкими и достаточно прочными.*

- Общими задачами, определяющими дальнейший технический прогресс в технологии производства дорожно-химической механики, можно считать:
 - 1) увеличение физико-химической активности веществ на поверхности раздела фаз;
 - 2) достижение максимальной гомогенности (однородности) перерабатываемых смесей;
 - 3) соблюдения принципа минимальной энергоёмкости всех технологических процессов;
 - 4) повышение интенсификации процессов с целью резкого сокращения их продолжительности (увеличение производительности).
- 

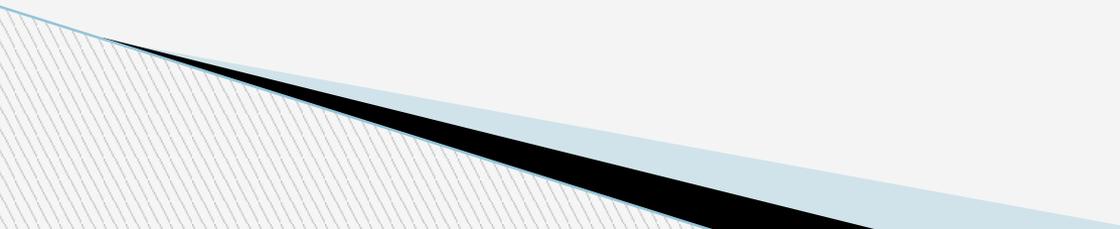
▣ **«Ребиндера эффект» и его роль в технологии создания прочных строительных материалов**

▣

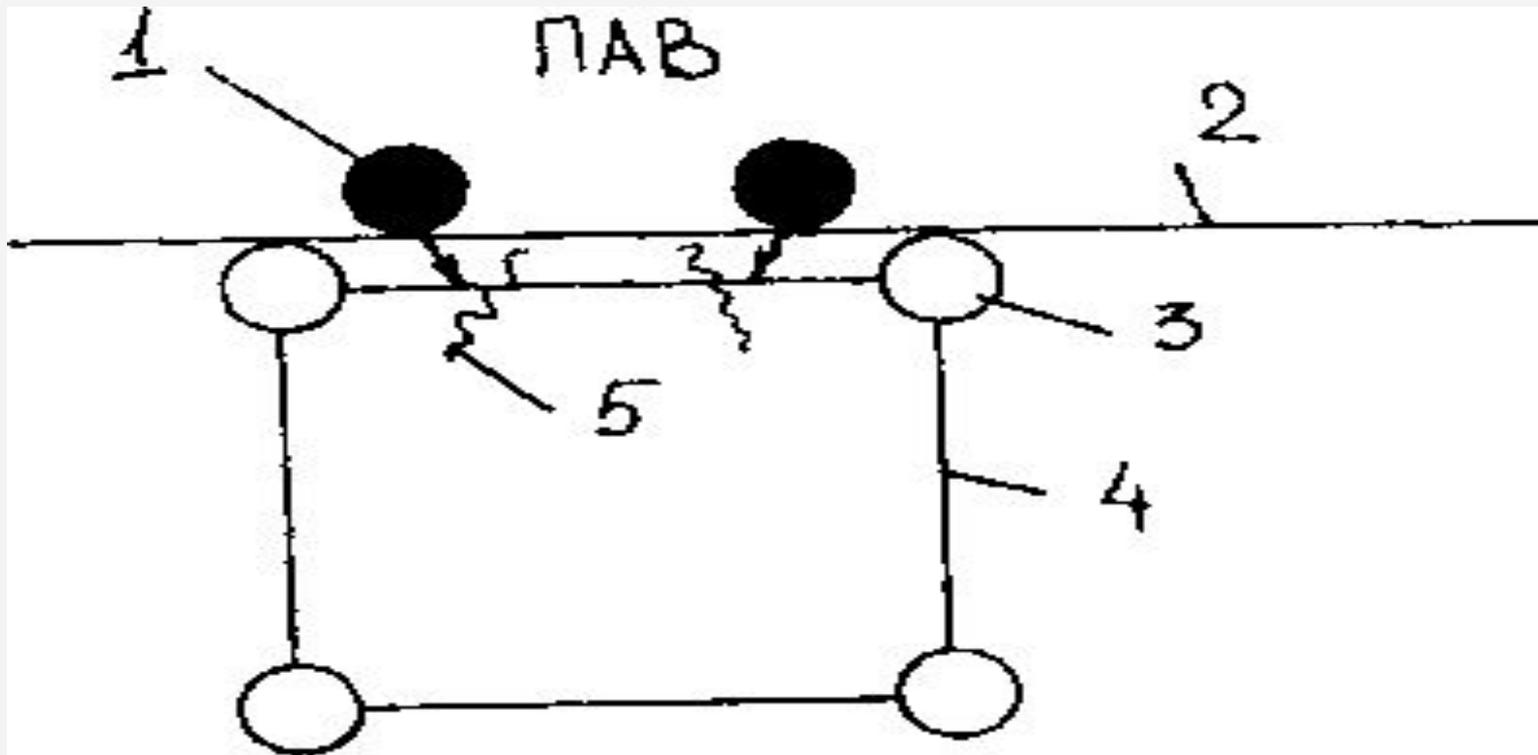
▣ Понятия «Ребиндера эффект» раскрывается кратко следующим образом: «понижение прочности твёрдых тел в адсорбционно-активной среде вследствие физического и химического взаимодействия в поверхностном слое. Открыт П.А. Ребиндером в 1928 г.».



- Поверхностная энергия - избыток потенциальной энергии вещества у поверхности какого-либо тела по сравнению с энергией в объеме.
- Поверхностное натяжение - работа образования единицы площади поверхности раздела фаз (тел) при постоянной температуре.



- Сущность его заключается в явлении адсорбционного понижения прочности твердых тел, находящихся в напряженном состоянии при одновременном действии адсорбирующихся на поверхности тел веществ, называемых поверхностно-активными (ПАВ).
- П.А. Ребиндер задался целью изучить влияние изменения поверхностной энергии кристалла (кальцита, гипса, слюды) на его механические свойства (прочность) путем снижения поверхностного натяжения грани кристалла с помощью введения ПАВ, образующих на гранях кристалла адсорбционные слои. Оказалось, что минимальное усилие, вызывающее раскол кристалла, уменьшается в 3-4 и большее число раз под воздействием ничтожных количеств водных растворов ПАВ, смачивающих поверхность твердого тела. П.А. Ребиндер показал возможность количественного расчета найденного эффекта.
- Он объяснял его ослаблением связей между поверхностными элементами кристаллической решетки твердого тела благодаря адсорбции молекул ПАВ



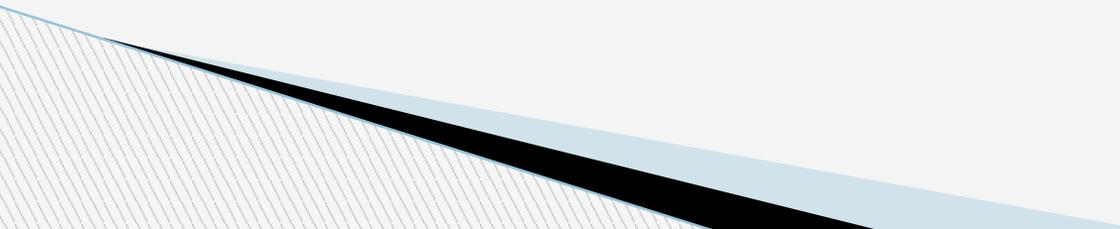
**Схема ослабления связи между атомами
кристаллической решетки твердого тела
адсорбирующимися
молекулами ПАВ:**

1 - молекулы ПАВ; 2 - грань кристалла твердого тела; 3 - узел кристаллической решетки; 4 – связь между узлами кристаллической решетки; 5- разрыв связи в кристаллической решетке.

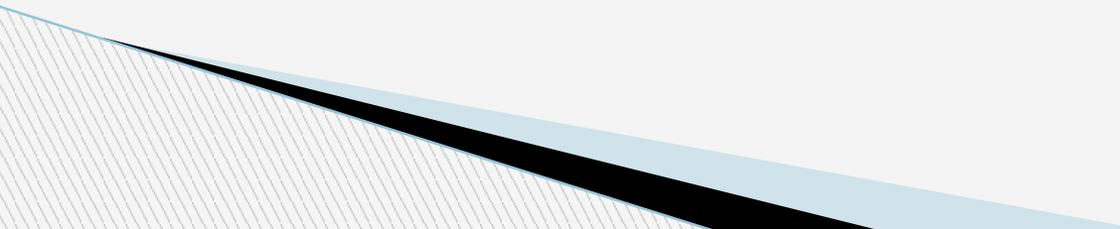
- Эффект адсорбционного понижения прочности, как оказалось, универсален. Он был обнаружен как на кристаллах любого типа, так и на аморфных телах (стекло, полимеры, горные породы).
- При этом было показано, что этот эффект не был связан с химическим (коррозионным) взаимодействием деформируемых тел с окружающей средой.
- Эффектом адсорбционного понижения прочности или «эффектом Ребиндера», как его называли в СССР и за рубежом, заинтересовались инженеры: ведь эти исследования давали возможность подбирать вещества, с помощью которых можно было снижать прочность металлов и других твердых тел (например, прочных горных пород при их дроблении или при бурении скважин).

□ **Необходимыми условиями проявления эффекта Ребиндера являются:**

- 1) возникновение в теле растягивающих напряжений;
 - 2) наличие ПАВ на поверхности твердого тела;
 - 3) достаточная миграция ПАВ к вершине развивающейся микротрещины.
-
- Показано, что именно адсорбцией воды (полярная жидкость) вызывается значительное понижение прочности всех строительных материалов, бетонов и др.

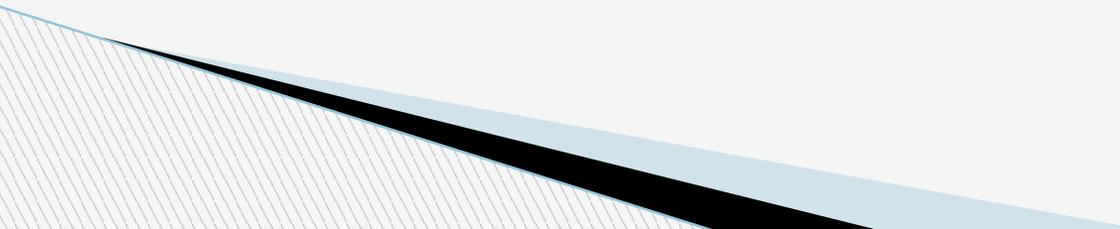
 - Эффект Ребиндера открыл новые горизонты в области строительного материаловедения: появилась возможность эффективно получать мелкодисперсные материалы (быстротвердеющие цементы с большой удельной поверхностью, красители, пигменты, минеральные порошки).
- 

Тонкое измельчение и использование вибраций для создания бездефектных материалов

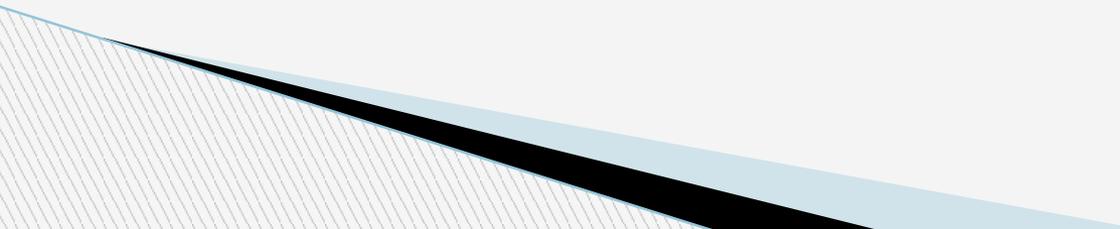
- П.А. Ребиндер объяснял, что применяемые в нашей промышленности шаровые мельницы и другие обычные типы измельчителей не могут давать эффективного тонкого измельчения.
 - Первоначально довольно грубое измельчение частиц размером в десятые доли миллиметра осуществлялось достаточно легко, но при дальнейшем повышении тонкости помола расход энергии на измельчение резко возрастает, а коэффициент полезного действия и производительность мельниц падают.
- 

- Развитие исследований по диспергированию показало, что для осуществления эффективного измельчения до частиц размером меньше 50 микрон необходимо применять колебательные (вибрационные) воздействия, которые приводили бы к разрушению крупинки измельчаемого материала по наиболее слабым местам - дефектам разного рода, содержащимся в его структуре.
- Было установлено, что для каждого вида измельчаемого материала необходимо разработать научно обоснованную технологию измельчения в условиях сухого и мокрого помола с обязательным использованием малых добавок ПАВ, облегчающих процесс измельчения. Кроме того, для каждого вида измельченного продукта следовало разработать новую оптимальную технологию его использования.

- Наука подсказывала простые и эффективные пути управления структурой твердого тела и механическими свойствами при ее формировании.
- **Была установлена высокая эффективность тонкого измельчения материалов в различных отраслях промышленности:** при помоле местных вяжущих на основе извести-кипелки, помоле цемента, в производстве стекла, керамики и др.
- Большое значение приобрело тонкое измельчение в производстве строительных материалов и стандартных строительных деталей заводского изготовления, а также в повышении их качества. На первом месте по значению здесь стоит вибропомол цемента на заводах бетонных и железобетонных изделий.

- Тонкое измельчение всегда должно являться не помолом, а домолом. Грубое диспергирование (дробление) эффективнее, осуществлять в дробилках.
 - Шаровые мельницы с малым числом оборотов, и только для более тонкого измельчения эффективнее становятся вибрационные и струйные мельницы.
 - Тонко измельчать цемент на цементных заводах он считал нерациональным, так как **тонкоизмельчен- ный цемент должен храниться только в герметичной таре, а при соприкосновении с влагой воздуха цемент быстро теряет свою активность.**
- 

- Рациональнее, *изготавливать на цементных заводах клинкерную крошку, которую можно перевозить на далекие расстояния навалом на открытых платформах и хранить на открытом воздухе без потери активности.*
- *На месте потребления такой продукт должен подвергаться тонкому измельчению — домолу совместно с тонким заполнителем (песком, известняком), мокрый домол цемента.*

- Виброномол делает цемент быстротвердеющим, позволяет экономить 15-20% цемента при производстве железобетонных или бетонных изделий, а также почти в два раза сокращает сроки тепловой обработки.
 - Еще эффективнее оказался вибропомол цемента совместно с добавками 20-30% песка, известняка, топливного ишака или золы.
 - Твердение бетона при этом значительно ускорилось с сохранением достигаемой прочности, что давало экономию около 20% цемента в производстве железобетонных изделий.
- 

- Тонкий вибропомол песка, а также известково-песчаных и других смешанных вяжущих позволил получать высококачественные строительные материалы - черепицу, асбоцементные изделия и различные строительные детали, в особенности бесцементные пустотелые стеновые блоки на местных вяжущих из извести для строительства в сельских местностях.
- Такие пустотелые блоки при естественном созревании, без прогрева (пропарки), достигали прочности при сжатии 20-40 кг/см².
- Эта прочность основана на гидратационном твердении извести, происходящем в результате выкристаллизовывания гидроксида кальция при взаимодействии извести-кипелки (оксида кальция) с водой.

- Однако тонкое измельчение вещества становится не всегда возможным. По мере все большего измельчения, например, кварцевого песка, процесс дальнейшего разрушения его структуры оказывается все более затруднительным.
- Наступает такое состояние, когда образовавшиеся сверхтонкие частицы перестают далее измельчаться и, наоборот, агрегируя, создают прочные сrostки.
- В этом случае для дальнейшего измельчения необходима добавка ПАВ (например, воды в случае SiO_2), то есть следует использовать адсорбционное понижение прочности - эффект Ребиндера.

- **Задача новых технологий, основанных на принципах физико-химической механики, позволяющей управлять развитием искусственных структур в процессе твердения строительных растворов и смесей, заключается в том, чтобы снизить прочность этих структур, возникающих на начальном этапе (на стадии перемешивания), пока бетонные смеси полностью не сформированы - уплотнены.**
- Для этого необходимо разрушать любые связи, возникающие между частицами на стадии перемешивания и уплотнения.
- Только в этом случае можно обеспечить предельно достижимую однородность перемешивания и уплотнения и, как результат, получить предельно плотную упаковку частиц. Это позволит в итоге получить наивысшую прочность окончательно плотной структуры полученного материала в готовом изделии.

- Предельное разрушение начальных структур достигалось с помощью кратковременных достаточно интенсивных вибрационных воздействий разной частоты - от низкочастотных до ультразвуковых.
- Частота подбиралась тем выше, чем меньше были размеры твердых частиц. Практически интенсивное вибрирование с частотами от 3 до 14 тысяч колебаний в минуту и амплитудами от 0,03 до 1 мм с обязательным участием добавок ПАВ, обволакивающих адсорбционными слоями поверхности частиц.

- Разработка оптимальной технологии бетона, например, решалась совместным действием предельного разночастотного вибрирования на всех этапах приготовления и обработки смеси с применением тонкоизмельченного цемента, а также «химизацией» смеси путем введения в нее малых добавок ПАВ и электролитов, создающих необходимые условия для направленного структурообразования.
- Оптимальная технология производства высокопрочного и стойкого песчаного бетона позволила снизить расход цемента и стоимость нового бетона в два раза, прежде всего за счет замены дешевым песком дорогих и дефицитных крупных заполнителей: щебня и гравия. При этом была сэкономлена весьма значительная часть цемента. Качество бетона от этого не ухудшилось, а, наоборот, улучшилось.

- Следует отметить, что оптимальная технология имеет огромное значение и для производства асфальтобетона - одного из важнейших материалов для строительства дорожных покрытий.
- В этом дорожно-строительном материале вяжущим веществом является нефтяной битум. Механо-химическая и химическая активация компонентов асфальтобетона , а также применение вибрационных воздействий, близких к оптимальным, значительно сокращают расход вяжущего в асфальтобетоне.
- Все это приводит к удешевлению производства работ по устройству дорожных асфальтобетонных покрытий, увеличивает их прочность и теплостойкость.

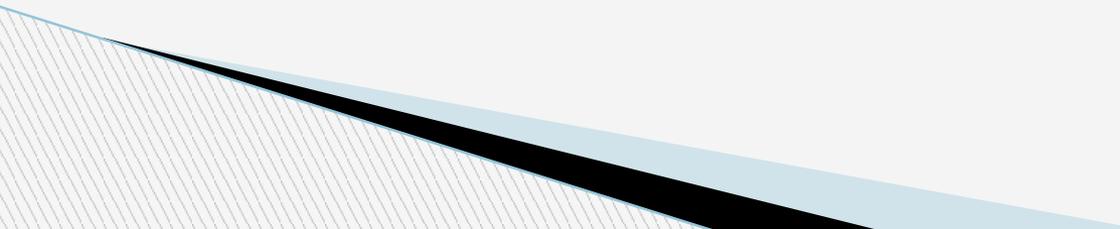
▣ **Физико-химические основы технологии производства асфальтобетонных смесей и их уплотнения**

- ▣ Для получения качественных дорожных бетонов на органических вяжущих огромную роль играют операции подготовки смесей: их оптимального перемешивания и последующего уплотнения.

▣ **Сущность процесса перемешивания смесей**

- ▣ Технология производства асфальтовых бетонов (в составе дорожных покрытий) состоит из двух основных операций:
- ▣ 1) перемешивание смеси каменных материалов с вяжущим и
- ▣ 2) уплотнение полученной органоминеральной смеси.

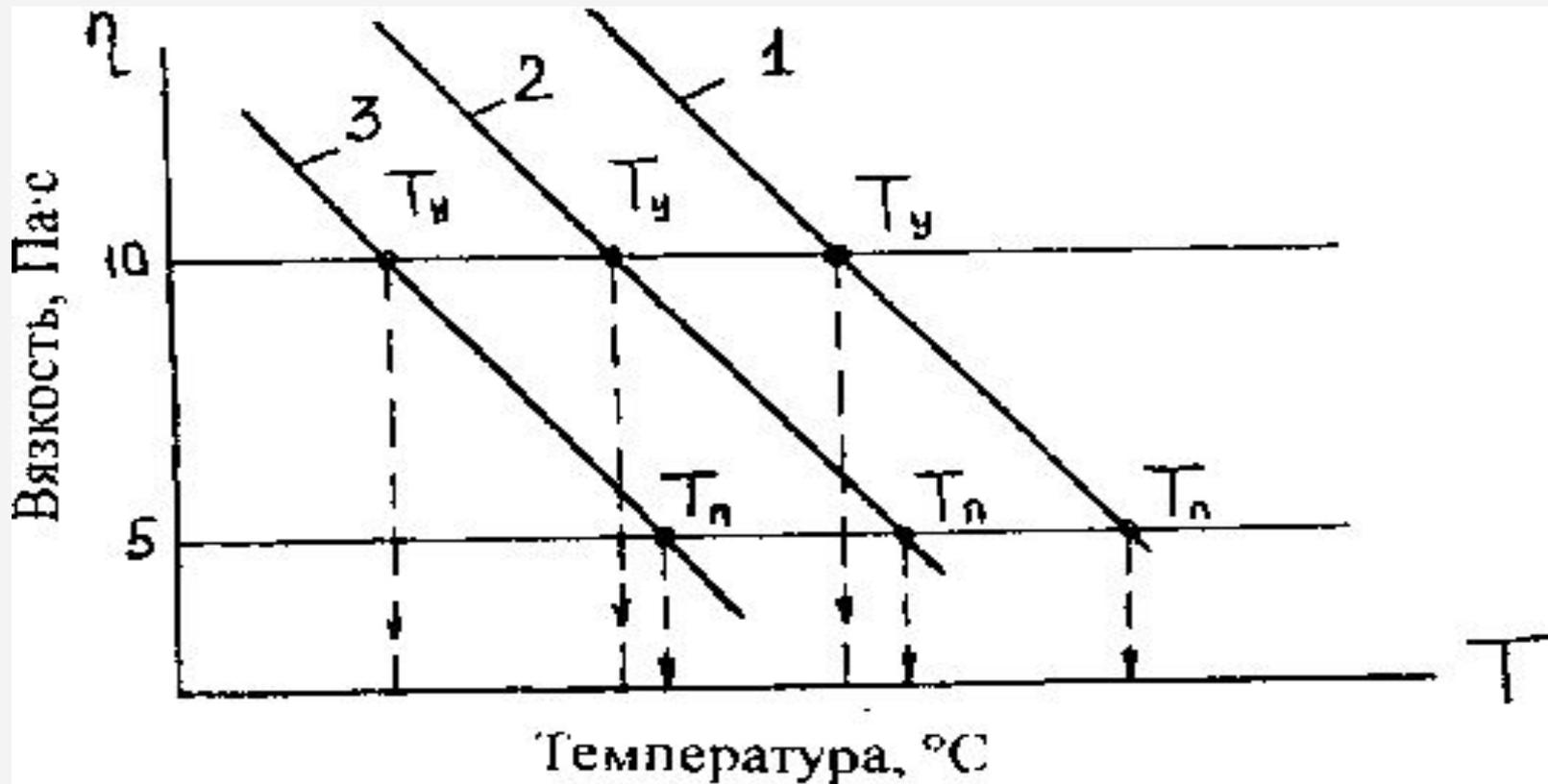
- Обе эти операции осуществляются при повышенных технологических температурах: перемешивание - при 140... 170 °С, уплотнение - при 120... 85 °С.
- Исключение составляют холодные смеси, которые перемешивают при высоких температурах, а уплотняют при температуре окружающего воздуха, а также смеси на эмульсиях, которые перемешивают и уплотняют при температуре окружающей среды.
- Решающими факторами при этом являются температура смеси и её однородность.
- Достижение этой цели обеспечивается организационными мерами: определением оптимальной дальности перевозки смеси, утеплением емкостей транспортных средств, ограничением времени строительного сезона.

- Цель процесса перемешивания органоминеральных смесей заключается в возможно полном покрытии зерен минеральных материалов (щебня, гравия, песка) сплошной тонкой пленкой вяжущего.
 - Достижение этой цели возможно за счет изучения закономерностей формирования пленок вяжущего на поверхности минеральных зерен.
- 

Критерий и метод определения температуры перемешивания смесей

- Обязательным элементом технологии перемешивания горячих и теплых асфальтобетонных смесей является перевод термопластичного вяжущего до текучего состояния. Без этого невозможно обеспечить растекание вяжущего по поверхности минеральных материалов и их смачивание.
- Текучность жидких систем определяется их вязкостью. Что касается битумов, то чрезвычайно важным является определение температуры их перехода в состояние, когда можно осуществить их качественное перемешивание. Это обычно решается путем экспериментального определения температурной зависимости вязкости различных вяжущих.

- Критерием назначения минимально допустимой температуры разогрева вяжущего в процессе перемешивания является температура, которая соответствует вязкости, меньшей 0,5 Па·с.
- В западных зарубежных странах, в связи с преобладающим использованием в дорожном строительстве битумов из тяжелой нефти, критическая вязкость битума во время перемешивания с минеральными материалами принимается меньше 0,2 Па·с.
- Температурная зависимость вязкости битумов определяется их маркой. Отмечено, что с увеличением пенетрации снижается вязкость битума. В соответствии с этим кривые изменения вязкости от температуры изображены на рис. Полученные данные по температуре нагрева битума в процессе перемешивания асфальтобетонных смесей включаются в стандарты.



Температурная зависимость вязкости битумов:

1- БНД 40/60; 2 - БНД 90/130; 3 — БНД 200/300;

$T_{\text{н}}$ - температура перемешивания; T – температура
уплотнения

- *В случае применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) температуру смеси и температуру нагрева минеральных материалов и битума можно снизить на 15°C*
- **Смачивание минеральных материалов вяжущим — как показатель качества перемешивания**
- Физической сущностью процесса перемешивания асфальтобетонной смеси является смачивание поверхности минеральных материалов вяжущим.
- Смачивание этой поверхности определяется соотношением сил поверхностного натяжения а на границе раздела фаз «твердая минеральная поверхность-жидкое вяжущее-воздух (газ)».

□ Критерием смачивания является краевой угол смачивания Θ . С уменьшением величины этого угла смачивание улучшается. Существуют поверхности, угол смачивания которых жидкостью меньше 90° . Такие поверхности называют лиофильными. Те поверхности, для которых угол смачивания больше 90° , называются лиофобными.

□ Подтверждением этому могут служить данные по смачиванию водой следующих поверхностей (указан краевой угол смачивания Θ):

- - кварц - $4 \dots 8^\circ$;
- - мрамор - $15 \dots 30^\circ$;
- - битум - около 90° ;
- - парафин - 106° .

- Поверхности битума и парафина являются гидрофобными. Естественно, значение краевого угла смачивания зависит также от типа жидкости. Жидкости с большим поверхностным натяжением хуже смачивают твердые поверхности, чем жидкости с малым поверхностным натяжением.
- Ртуть, которая имеет большое поверхностное натяжение (475 МДж/м^2), почти не смачивает твердую поверхность. Она раздробляется на шарики, которые «катаются» по поверхности.
- Значение краевого угла смачивания для каждой конкретной пары «жидкость-твердая поверхность» может служить основой для прогнозирования качества перемешивания.

- ▣ Краевой угол смачивания определяется следующей формулой:

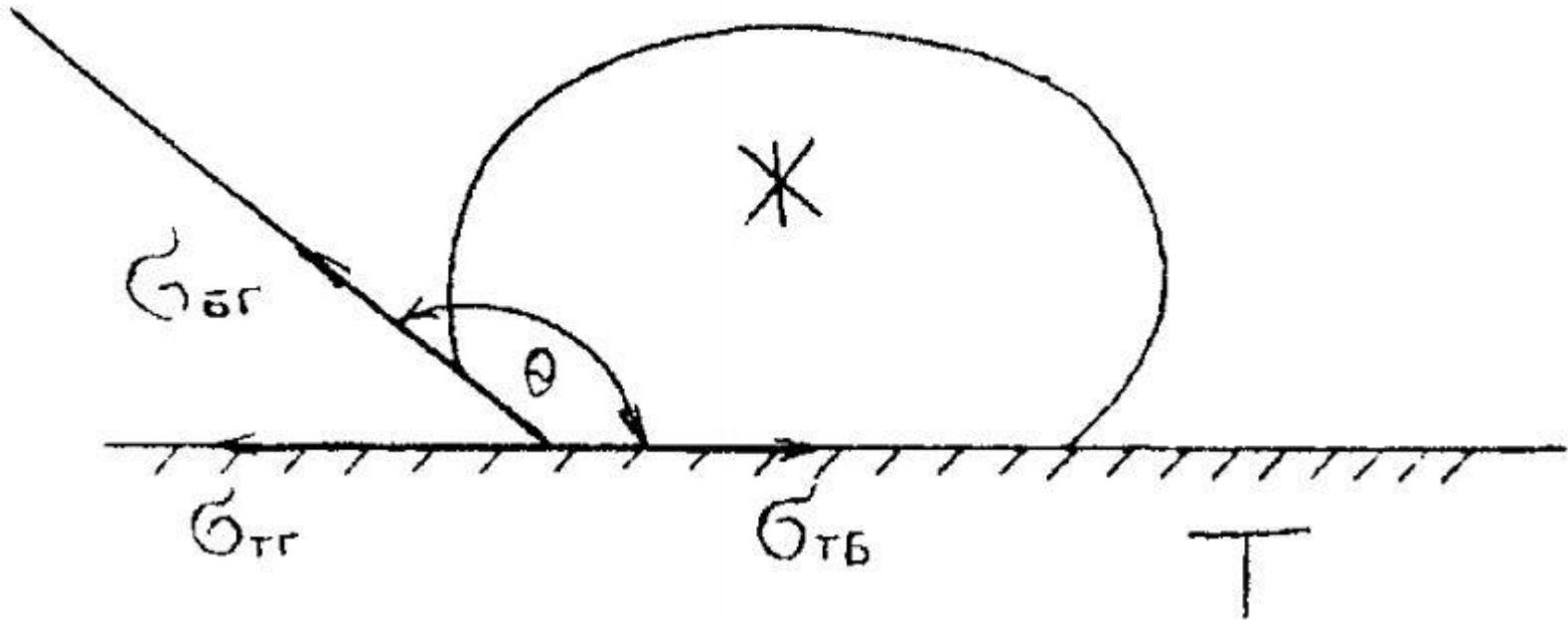
$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТБ}}{\sigma_{БГ}},$$

где $\sigma_{ТГ}$ – поверхностное натяжение твердого тела на границе с воздухом (газом);

$\sigma_{ТБ}$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз «твердое тело–битум»;

$\sigma_{БГ}$ – поверхностное натяжение на границе битума с воздухом (газом).

Г

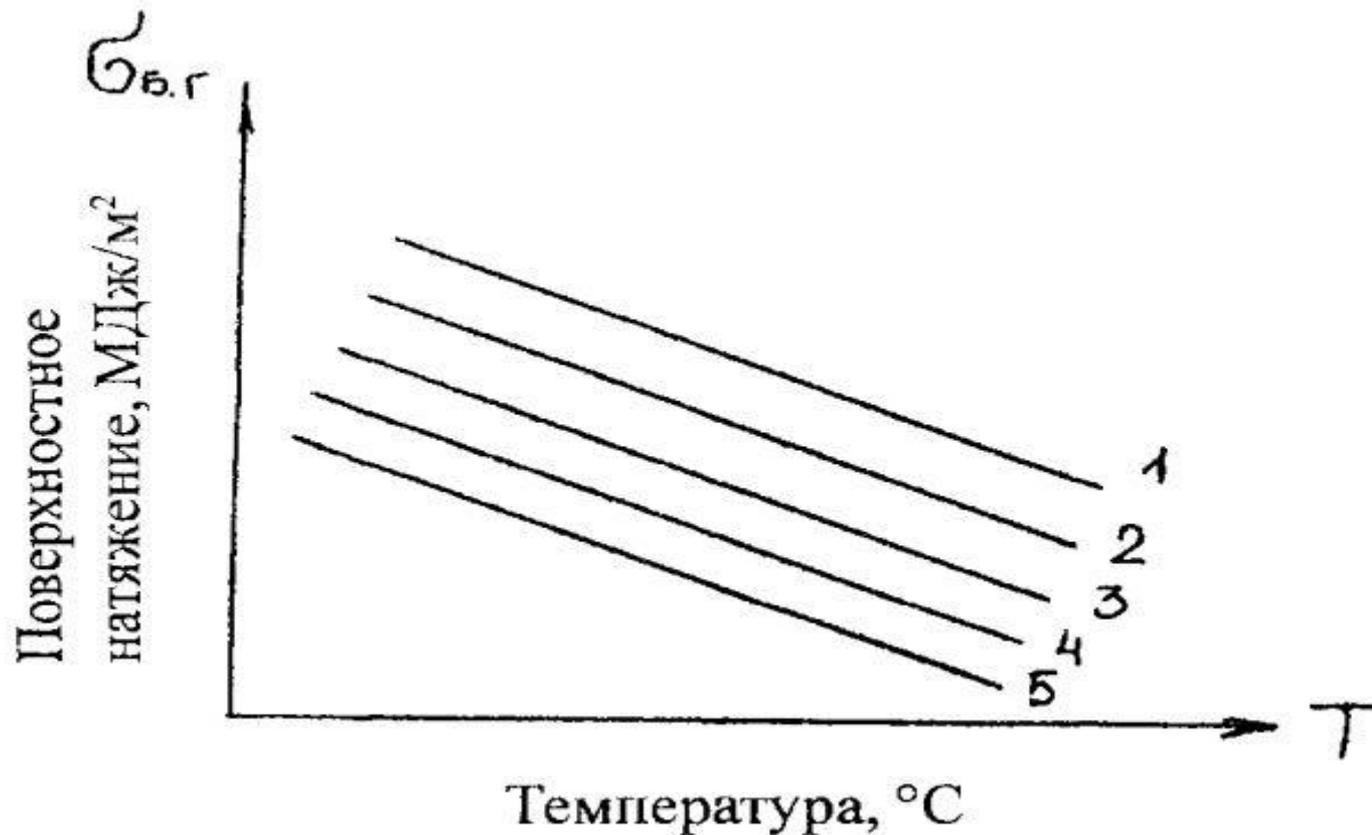


□ График пояснение формулы

- В соответствии с приведенной формулой процессом смачивания можно управлять за счет разных факторов. В первую очередь этого можно достичь изменением поверхностного натяжения вяжущего.
- Можно выделить следующие пути регулирования поверхностного натяжения вяжущего.

□ Первый путь.

- Повышение температуры уменьшает поверхностное натяжение жидкого вяжущего



- **Температурная зависимость поверхностного натяжения битумов разных марок:**
- 1-БНД 40/60; 2-60/90; 3-90/123; 4-БНД 130/200; 5- БНД60/90 с 0,7% ПАВ [1]

- Повышение температуры вяжущего во время перемешивания улучшает смачивание им минеральных компонентов смеси.
- Такого же эффекта можно достичь путем увеличения температуры минеральных материалов, снизив температуру подаваемого битума и, тем самым, снизив риск его ускоренного старения.

□ Второй путь.

- С уменьшением марочной вязкости битума смачивание поверхности минеральных материалов вяжущим улучшается.

- Битумы разных марок имеют не только разные вязкости при технологических температурах, но и различные поверхностные натяжения.

- Так, битумы следующих марок при температуре 120 °С характеризуются следующими значениями поверхностного натяжения (МДж/м²):
 - - БНД 40/60-33;
 - - БНД 60/90-32;
 - - БНД 90/130 -31;
 - - БНД 130/120-30;
 - - БНД 200/300-28.

▣ *Третий путь.*

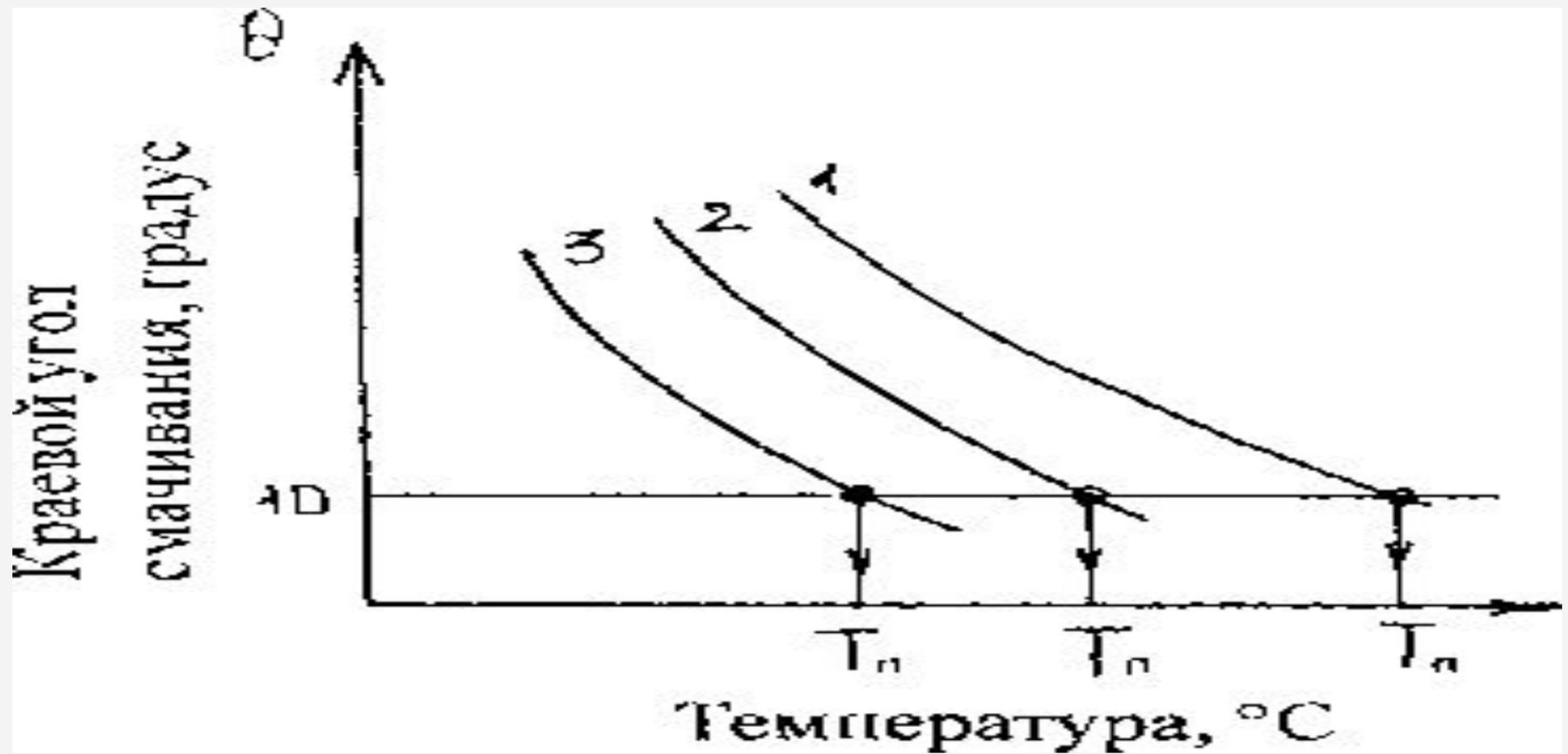
- ▣ Наиважнейшим фактором управления процессом смазывания и достижения высококачественного перемешивания компонентов асфальтобетонной смеси является добавление к битуму поверхностно-активных веществ (ПАВ).
- ▣ Выбор вида ПАВ осуществляют с учетом электрического заряда на поверхности минерального материала.
- ▣ Кислые горные породы (SiO_2) имеют отрицательный поверхностный заряд, основные - карбонатные (CaCO_3) - положительный.

Для каменных материалов из кислых горных пород (гранит, кварцит, сиенит, диорит и др.) применяют добавки катионактивных ПАВ, в состав которых входит положительно заряженная группа.

Для каменных материалов с положительным зарядом поверхности (преимущественно карбонатные горные породы - известняк, доломит, мрамор) необходимо использовать добавки анионактивных ПАВ, молекулы которых имеют отрицательно заряженную полярную группу.

- Добавление к битуму 1%-го анионактивного ПАВ приводит к снижению краевого угла смачивания поверхности мрамора при температуре 110 °С с 25 до 18°, а добавление 0,7%-го катионактивного ПАВ снижает краевой угол смачивания битумом поверхности гранита при температуре 125 °С с 23 до 17°.
-
- При этом, в первом случае поверхностное натяжение битума снижается с 33 до 28 МДж/м², а во втором - с 33 до 25 МДж/м².
- Краевой угол смачивания чистого битума водой достигает 91°, а введение в воду 1% добавки ПАВ снижает угол смачивания до 26°, потому что поверхностное натяжение воды в смеси с ПАВ уменьшается в два раза.

- Наиболее объективным критерием качества для технологического процесса перемешивания предпочтительно принимать температуру, которая соответствует требуемому значению краевого угла смачивания (например, 10°).
- Поэтому температура нагревания вяжущего и каменных материалов при перемешивании, в случае применения ПАВ, может быть более низкой (на $10 \dots 15^\circ\text{C}$) по сравнению с применением битума без добавки ПАВ (чистого битума)



Температурная зависимость краевого угла

смачивания чистым битумом: 1 –

поверхность мрамора; 2 – поверхность

гранита; 3 - поверхность гранита с

катионактивным ПАВ; $T_{п}$ – температура

переменения смесей [1]

- Такой подход, кроме управляемого смачивания, обеспечивает существенное снижение энергозатрат на приготовление смесей и устраняет технологическое старение вяжущего.
- Вода - полярная жидкость, а битум - неполярная жидкость, поэтому они не совмещаются.
- На основе этого правила можно сделать вывод, что основные (карбонатные) горные породы (менее твердые) лучше смачиваются органическими вяжущими по сравнению с кислыми. Этот вывод имеет большое значение для выбора вида минерального порошка, применяемого в асфальтобетоне.

- Использование минерального порошка из карбонатной горной породы обеспечивает хорошее обволакивание его частиц битумом, которые придают асфальтовяжущему веществу высокую прочность и водостойкость, что повышает эти свойства у асфальтобетона в целом.
- **Адсорбация**(концентрация) на поверхности минеральных материалов активных компонентов битума способствует образованию на них адсорбиционно-сольватных(структурных слоев, которые являются основой формирования стабильной структуры асфальтабетона (их прочности, водостойкости и долговечности).
- Таким образом, в связи с огромной удельной поверхностью и высокой адсорбационной активностью минеральный порошок является основным компонентом структурообразованием асфальтабетона.

- **Общими задачами**, определяющими дальнейший технический прогресс в технологии производства дорожно-строительных композиционных материалов на основе **физико-химической механики**, можно считать:
- 1) *увеличение физико-химической активности веществ на поверхности раздела фаз;*
- 2) *достижение максимальной гомогенности (однородности) перерабатываемых смесей, особенно при смешении и уплотнении многокомпонентных систем;*
- 3) *соблюдение принципа минимальной энергоемкости всех технологических процессов;*
- 4) *повышение интенсификации процессов с целью резкого сокращения их продолжительности (увеличения производительности).*

□ Основы реологии дисперсных систем

○ Реология. Истоки и содержание

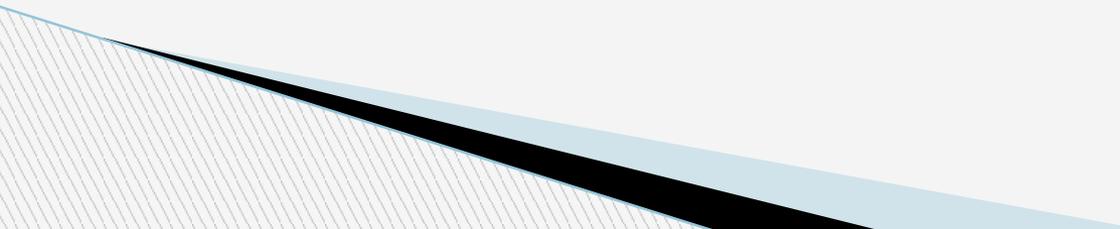
- **Реология** - наука о деформационном поведении твердых, вязких и эластичных материалов под нагрузкой во времени.
- Реология органично объединяет многие свойства материалов, которые проявляются лишь при приложении нагрузки.



Чисто упругое поведение материалов изучает теория упругости и сопротивления материалов; пластические деформации - теория пластичности, а текучесть - гидродинамика.



Если же в одном теле все свойства объединены, то его поведение под нагрузкой в течение времени изучает реология.



◦ Реологические свойства простых идеальных тел

- ▣ Упругость - это свойство тел восстанавливать свою форму и объем (твердые тела) после приложения к ним внешних сил, которые вызывают деформацию тела. Тела, которые обладают этим свойством, называются упругими.
- ▣ Деформация называется *идеально упругой* или обратимой, если она полностью исчезает при разгрузке и тело восстанавливает свою первоначальную форму.

- Характеристикой упругости является модуль упругости - это величина, равная отношению напряжения к вызванной им упругой деформации.
- Модуль упругости E определяется из диаграмм «напряжение-деформация», как коэффициент пропорциональности между напряжением σ и относительной деформацией ξ .
- На упругости материалов основан закон Гука:
 - $\sigma = E\xi$, МПа;
 - $E = \sigma/\xi$, МПа.

- Упругость схематично моделируется пружиной, которая деформируется под действием силы F .
- Различные тела имеют различную жесткость и модули упругости: сталь - $2 \cdot 10^5$ МПа, бетон - (1 ...2) 10^4 , асфальтобетон - от 10^2 до 10^4 МПа в зависимости от температуры.

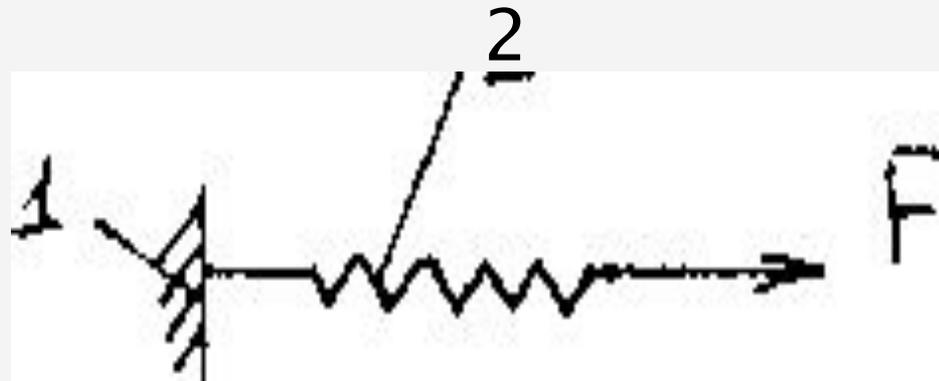


Схема моделирования упругости материала:

F - приложенная сила; 1 - защемление;

2 - стальная пружина

▣ Жидкости невозможно характеризовать упругостью. Главной их способностью является способность к течению. Характеристикой этой способности является вязкость.

▣ **Вязкость** - это свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению ее частиц относительно друг друга на молекулярном уровне. Мерой вязкости является коэффициент вязкости (или вязкость) η , то есть коэффициент пропорциональности между напряжением σ и скоростью деформации $\dot{\epsilon}$.

▣ **Течение идеальных вязких тел описывает закон Ньютона:**

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\epsilon}, \text{ Па};$$

$$\eta = \sigma / \dot{\epsilon}, \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

- Схематично вязкостные свойства тел моделируют пористым поршнем, перемещающимся в цилиндре с маслом под действием силы F .

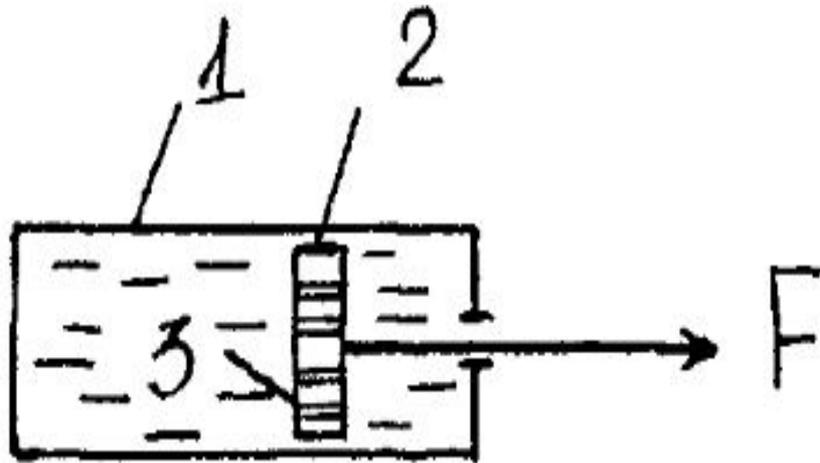


Схема моделирования вязкости материала: F – приложенная сила; 2 – стальной цилиндр; 3 – пористый поршень

- Вязкость воды 10^{-3} Пас, веретенного масла 50 Пас, битума от 1 до 10^7 Па-с в зависимости от температуры.
- В природе, технике и особенно в строительстве редко встречаются тела, материалы, которые можно было бы отнести к истинно упругим или истинно вязким. Обычно реальные тела обладают обоими этими свойствами одновременно.
- Кроме рассмотренных свойств реальные материалы обладают также третьим, не менее важным, свойством - **пластичностью**.
- **Пластичность** - свойство твердых тел под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, свою форму и размеры и сохранять остаточные (пластические) деформации после устранения этих сил.

- Пластическое тело моделируется трением F , возникающим на шероховатой поверхности при перемещении по ней некоторого груза с массой P под действием усилия F

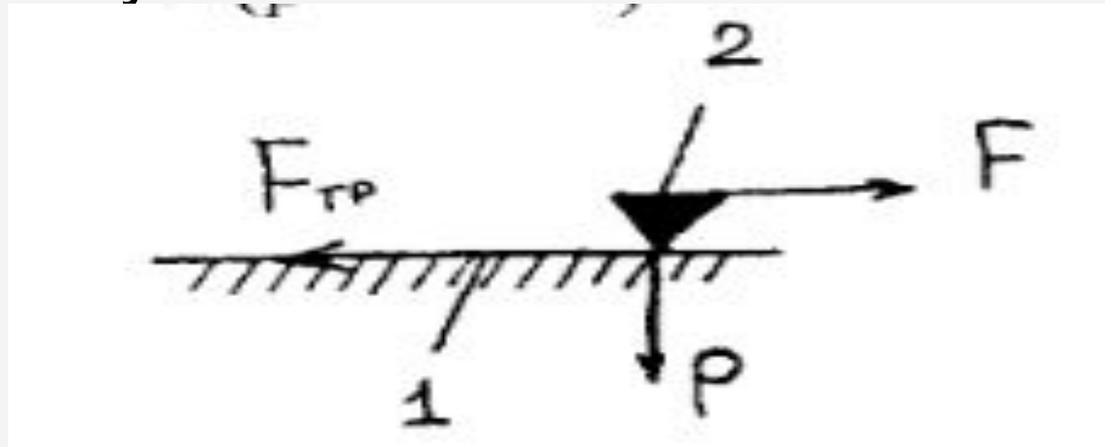


Схема моделирования пластичности материала:

F - приложенная сила; $F_{\text{тр}}$ — сила трения; P - масса ползунка;
 1 - твёрдая поверхность; 2 – ползунок

□ При пластическом течении твердых тел упругая деформация сохраняется только до предела пластичности σ_0 . Такая особенность механического поведения впервые была обнаружена Сен-Венаном.

□ Он сформулировал условие течения идеально пластичных тел:

$$\square \sigma = \sigma_0$$

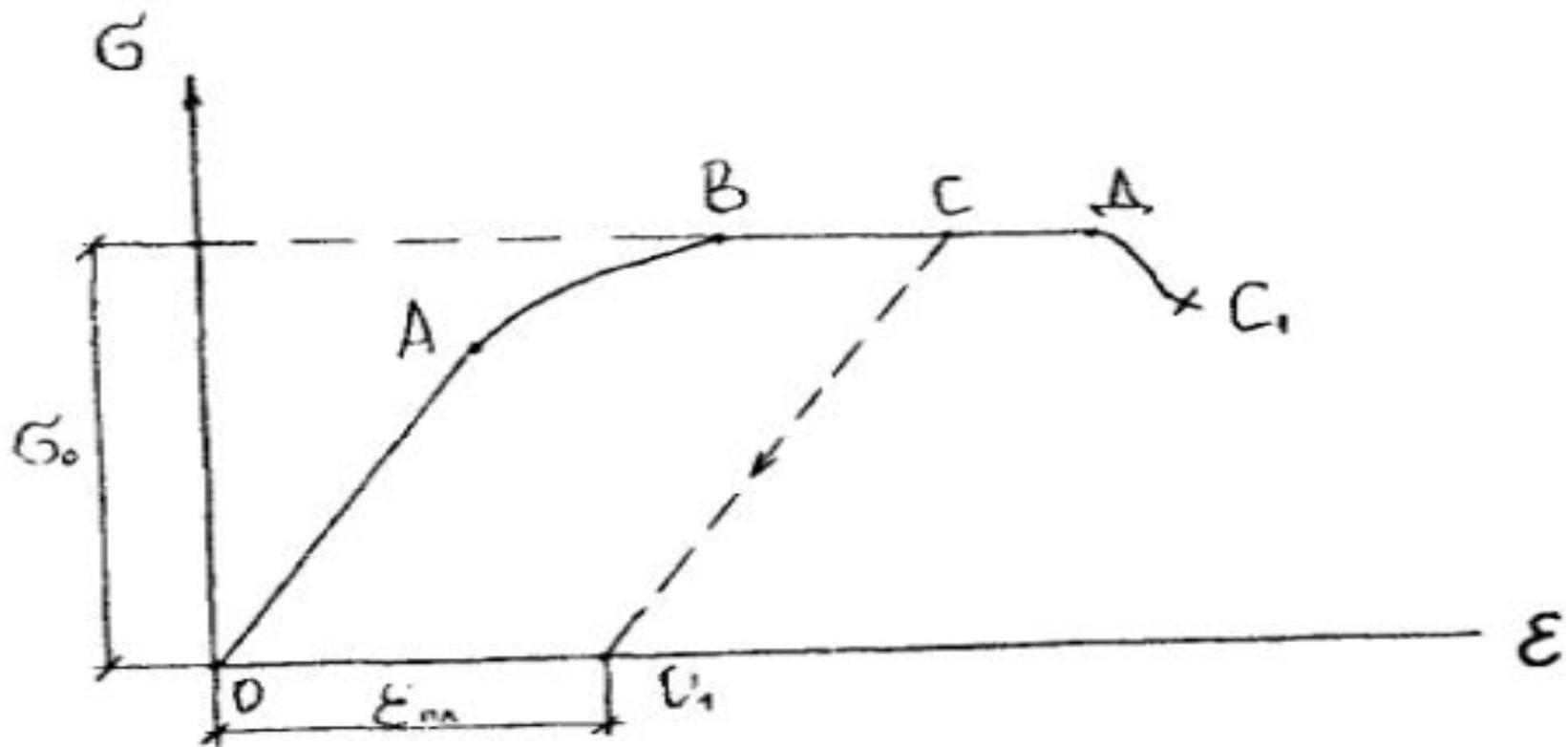
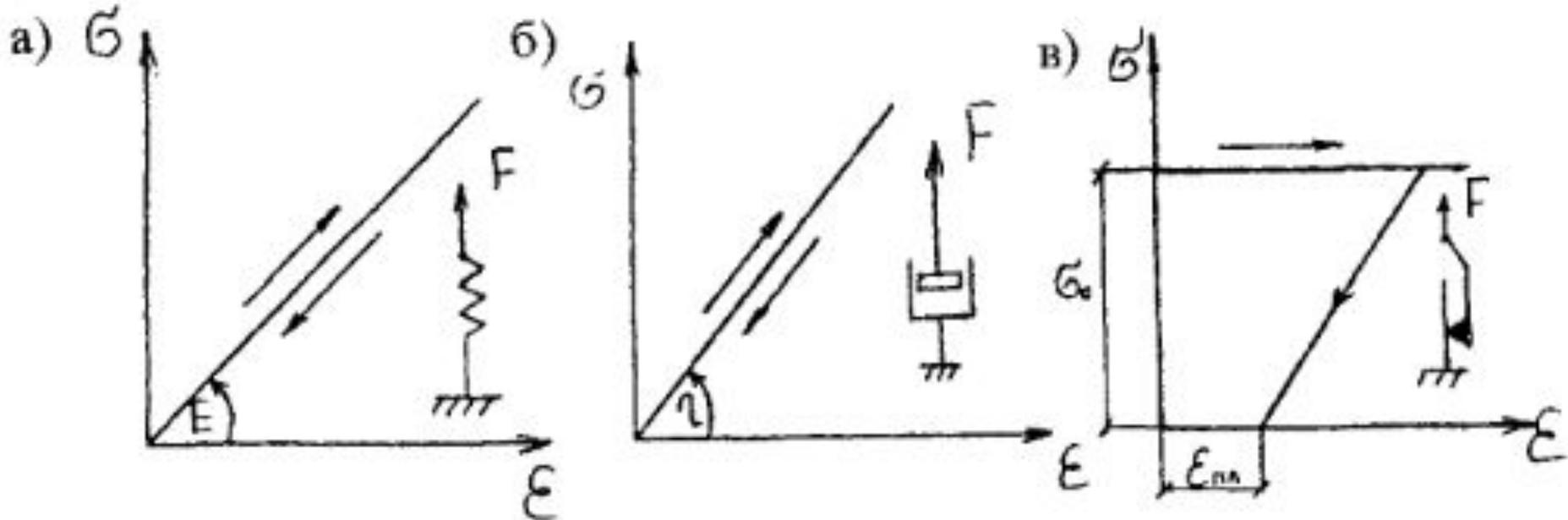


Диаграмма напряженно-деформированного состояния твердого тела (буквенные обозначения в тексте)

- С ростом деформации многие материалы проявляют хрупкость, в них возникают трещины, нарушающие целостность структуры, происходят разрушение и распад на отдельные куски, слои, волокна и т.д.
- Это явление называется **прочностью**. Для нее вводится специальная характеристика - **предел прочности** (например, при сжатии, растяжении, кручении, сдвиге и т.п.).
- Рассмотренные выше основные реологические свойства идеализированных тел - упругость, вязкость, пластичность, прочность - называют основными или фундаментальными.
- В основе описания деформирования однородных монофазных материалов обычно лежит модель идеального материала (тела), обладающего только одним фундаментальным свойством и единственной реологической характеристикой: модулем упругости E или коэффициентом вязкости η), или пределом текучести σ_0

□ Реограммы идеальных сред представлены на рис



□ **Модели идеализированных реологических простых сред и их реограммы:**

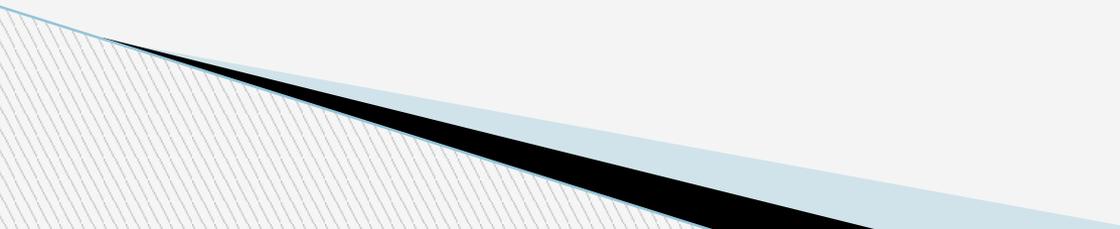
□ а – идеальная упругость; б – идеальная вязкость; в – идеальная пластичность.

- Понятно, что столь простые модели отражают лишь отдельные наиболее важные стороны механического поведения реальных материалов. При этом остальные, менее существенные, почти полностью исключаются.
- **Реология** - наука о течении и деформациях реальных сред. Она рассматривает их механическое поведение, в процессе которого проявляются одновременно два и более фундаментальных свойств.

- Методы реологического моделирования сложных реальных тел

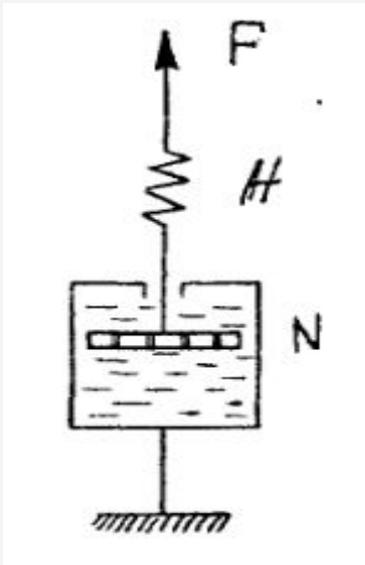
- Путем комбинирования числом и типом соединения друг с другом известных элементов идеальных реологических тел (пружина, поршень, трибометр) можно создавать различные по сложности реологические модели тел, по своим свойствам приближающиеся к реальным. Ниже рассматриваются примеры таких комбинированных моделей.

-



Наиболее известна модель, которая состоит из последовательно соединенных пружины и поршня и описывает упруговязкие свойства тела.

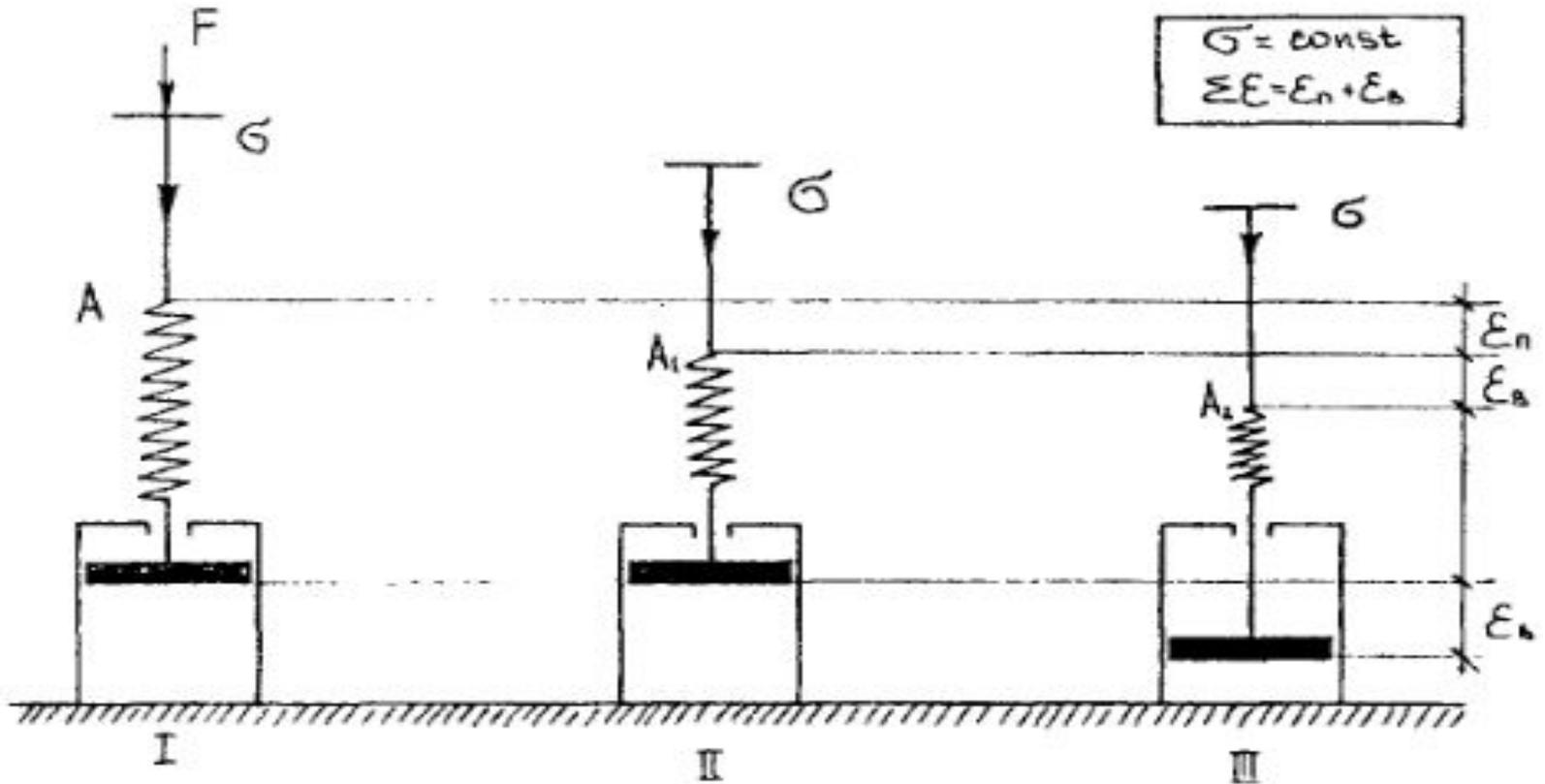
Такая модель называется моделью тела Максвелла, которая используется при анализе релаксации напряжения в материалах.



Реологическая модель упруговязкого тела (тело Максвелла):

H - пружина моделирует упругое деформирование по закону Гука;

N - проницаемый поршень в масле моделирует течение жидкости по закону Ньютона

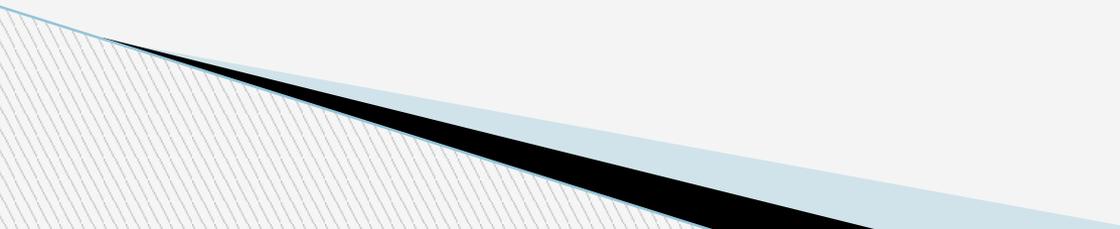


Поведение модели Максвелла на разных стадиях деформирования [1] (обозначения в тексте)

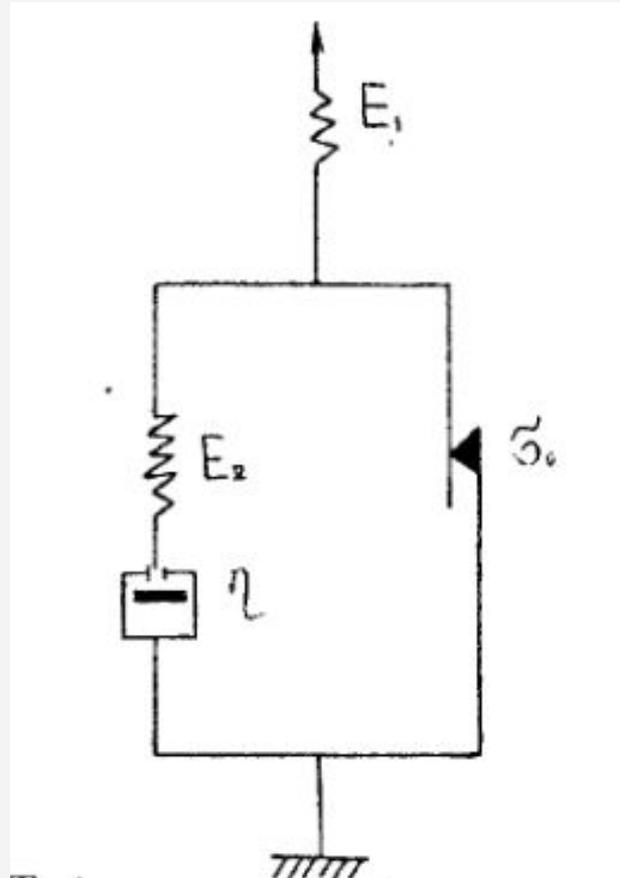
- Первый случай, $\sigma = \text{const}$.
- На систему действует статическая нагрузка. В этом случае сначала сжимается пружина, а затем, спустя некоторое время, начинается течение. Это вытекает из формул, описывающих законы деформаций упругих (закон Гука) и жидких (закон Ньютона) тел.
- Таким образом, можно констатировать, что тело, описанное моделью Максвелла, склонно к **ползучести**.
- **Ползучесть** - это свойство материалов развивать необратимые деформации во времени под действием постоянного нагружения.
- Ползучесть характерна для полимеров, пластмасс, асфальтобетонов при высоких температурах, бетонов (особенно на ранних стадиях твердения) и даже металлов.

Второй случай, когда $\varepsilon = \text{const.}$

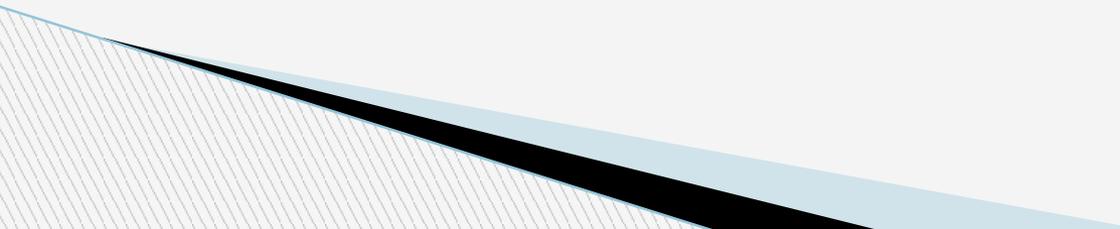
- Это наблюдается, если нагружение тела идет до определенной деформации, которая фиксируется на этом уровне. Упругие деформации переходят в вязкие необратимые, и напряжения в системе спадают до нуля.
- Таким образом, здесь имеет место еще одно фундаментальное явление - **релаксация напряжения.**
-
- **Релаксация напряжения** с реологической точки зрения - это процесс снижения напряжения в системе при постоянной величине деформации. Релаксация в большей или меньшей мере свойственна всем телам.

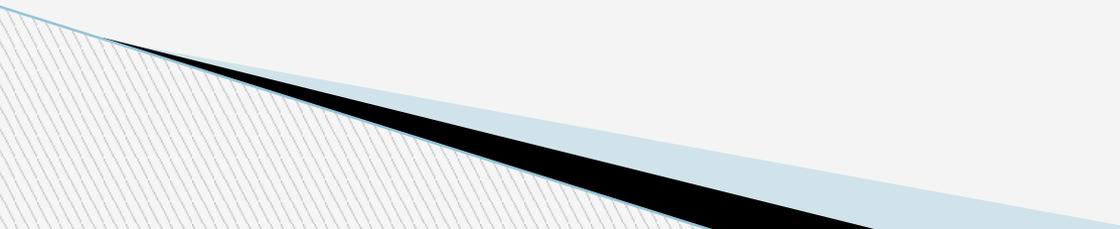
- В реологических моделях пластичность моделируется элементом сухого трения
 - Как известно, во время сухого трения скольжение не возникает, пока не будет преодолена некоторая граничная величина напряжения.
 - Примером модельного представления тела, которое имеет пластичность, вязкость и упругость, то есть является упруговязкопластичным, может быть модель Шведова-Бингама
- 

Трёхэлементная Модель идеализированной упруговязкопластической среды Бингама

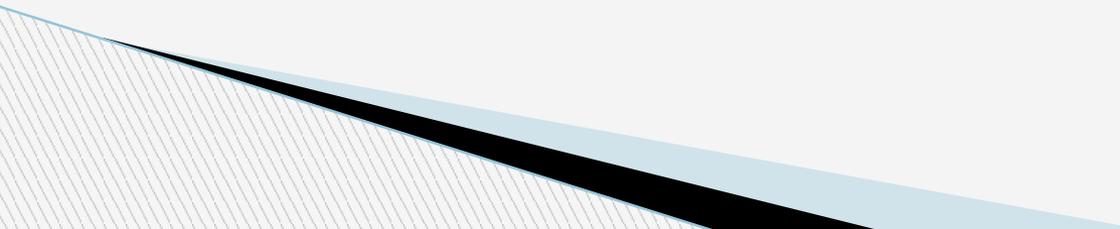


- Совокупность требований к реологической модели, описывающей напряженно-деформированное состояние композиционного материала, можно сформулировать в следующем виде:
- 1 - модель должна обладать мгновенной упругостью;
- 2 - необратимые деформации являются пластическими и развиваются только после превышения некоторого критического значения напряжения (предела текучести);
- 3 - напряжения при постоянной деформации релаксируют;
- 4 - деформации при постоянном напряжении, меньшем предела текучести, увеличиваются до конечного значения, но очень медленно;
- 5 - при разгрузке наблюдается *ретардация* (от лат. ***retardatio*** - замедление) деформаций, то есть запаздывание упругой деформации;
- 6 - при многократных нагружениях происходит накопление пластических деформаций.

- Для оценочных расчетов механические модели не всегда удобны, так как приводят к весьма громоздким математическим выкладкам.
 - В последнее время все большее признание получают электрические модели.
 - В них омическое сопротивление характеризует трение (вязкость), емкость - пластические свойства, а катушка самоиндукции - упругие свойства.
- 

- Подобный подход к реологическому моделированию процессов деформирования дорожных одежд прогрессивен и экономически выгоден, поскольку позволяет резко ускорить экспериментальные исследования, заменив громоздкие натурные установки имитационными.
 - При этом не требуется значительных затрат на сооружение сложных металлоемких стендов с динамическими тележками и их эксплуатационное обслуживание.
- 

Температурная зависимость механических характеристик коллоидных систем и материалов

- Реологические процессы деформирования упруговязкопластичных систем неразрывно связаны с их релаксационной природой, а сама релаксация напряжений в значительной мере зависит от температуры.
 - Это объясняется тем, что любой структурный элемент материала стремится переместиться так, чтобы занять наиболее выгодное энергетическое состояние, которое определяется температурой.
- 

- Повышение температуры снижает прочность связей в молекулах и между ними, увеличивая свободный объем системы, что облегчает перемещение структурных элементов микрочастиц из одного положения в другое и способствует течению.
- Для инженера-строителя и инженера-технолога важно знать закономерности изменения под влиянием температуры двух основных реологических характеристик - прочности и вязкости (в случае жидкости - когезии и адгезии).
- Для большинства строительных материалов вязкость является важной технологической характеристикой, значения которой позволяют назначить оптимальный режим их приготовления. Для битумов это касается режимов их подготовки (нагрев, перекачка по трубопроводам на АБЗ и перемешивание)