

О.А. Воейко, к.т.н.,  
доцент кафедры строительства и эксплуатации дорог МАДИ

# В агрессивной среде

## Влияние воздействия противогололедных реагентов изменение структуры и свойств битумов и асфальтобетона

На долговечность асфальтобетона в агрессивной солевой среде большое влияние оказывает природа минерального материала, химическая стойкость битума, количество его в смеси, уплотняющая нагрузка и другие факторы. Требования обеспечения безопасного движения автомобильного транспорта вынуждают в осенне-зимне-весенний период эксплуатации активно использовать противогололедные реагенты.

В работе О.А. Швагиревой [1] приведена классификация твердых противогололедных материалов по эффективности их применения (табл. 1).

Таблица 1  
Классификация твердых противогололедных материалов по эффективности их применения

№	Наименование	Температура экзтектики, °С
1	мочевина	до -10
2	неслеживающаяся смесь (10% CaCl <sub>2</sub> + 90% NaCl)	до -20
3	хлорид натрия (NaCl)	
4	нитрат-кальциевая мочевина (НКМ)	
5	нитрат-кальциевая мочевина с добавкой ингибитора коррозии (АНС)	
6	ацетат магния	до -25
5	нитрат-кальциево-магниевая мочевина (НКММ)	до -30
6	ацетат кальция	
7	хлорид кальция (CaCl <sub>2</sub> )	до -50

Долгое время считалось, что противогололедные реагенты не оказывают какого-либо заметного воздействия на структуру и свойства органических вяжущих материалов и асфальтобетона. Однако анализ систематических наблюдений за состоянием асфальтобетонных покрытий свидетельствует, что при интенсивной обработке противогололедными материалами асфальтобетонные покрытия, как правило, имеют пониженные сроки эксплуатации. На долговечность асфальтобетона в агрессивной солевой среде большое влияние оказывает химическая стойкость битума, его адгезионные свойства и количество в асфальтобетонной смеси, химико-минералогический состав, генетическая природа, структура и текстура минеральных компонентов, плотность асфальтобетона и др. факторы [2].

Влияние воздействия щелочных, кислотных растворов и грунтовой воды на структуру и свойства нефтяных битумов исследовались Н. В. Засурским, О.В. Розеном, Э.З. Юдовичем, Я.Н. Новиковой, О.И. Чуракиной, А.И. Лысихиной, И.А. Рыбьевым [1, 2, 3, 4, 5].

Ряд авторов приходит к определенному выводу, что битумы более устойчивы при действии растворов кислот, чем в растворах щелочей.

Так при оценке адгезионных свойств битумов на специально приготовленных пластинках в агрессивной среде установлено, что растворы слабо концентрированных кислот и грунтовая вода не вызывают каких-либо видимых внешних изменений битумной пленки (отслаивание пленки от пластинок не наблюдалось). Обратная картина наблюдалась при воздействии щелочной среды. В этом случае битумная пленка приобретала коричневатый оттенок и отслаивалась от пластинок.

Установлено, что под воздействием солевых растворов групповой состав битумов изменяется в сторону увеличения содержания асфальтенов, в результате чего повышается температура размягчения [2]. При этом ухудшаются адгезионные и пластические свойства битума, что способствует потере эластических свойств асфальтобетона при отрицательных температурах.

Не меньший интерес представляют результаты исследований поведения в агрессивных средах битумо-минеральных композиций.

В качестве агрессивной среды использовались растворы соляной и серной кислот, щелочи, растворы сульфата натрия и магния, хлористого натрия, морской и минерализованные грунтовые воды.

При изучении поведения битумных мастик в агрессивных средах было установлено, что растворы кислот и солей вымывают битум из мастики на известняковом наполнителе карбонат кальция CaCO<sub>3</sub>. Большую активность проявляют кислотные растворы, меньшую - солевые. Воздействие указанных сред сильно меняется групповой состав битума. В нем увеличивается содержание асфальтенов, происходит переход масел в легкие смолы, тяжелые смолы становятся легкими асфальтенами. Раствор высокомолекулярных органических соединений (по И.М. Руденской) становится более вязким [6].

В результате исследования стойкости холодных асфальтовых мастик в минерализованных водах установлено, что битум, входящий в состав мастики, при длительном контакте с агрессивной средой (1–2 года) не защищает ее минеральную часть от разрушения. Экспериментальная оценка длительной водопроницаемости битумов и мастик позволила установить, что исследуемые материалы увеличивают вес и теряют прочность. В большей степени это происходит в мягких и щелочных водах. Более интенсивное воздействие этих вод проявляется с понижением количества вяжущего. Установлено, что водоустойчивость

мастик, изготовленных на одном высококачественном заполнителе устойчивым в данных водных средах, и битумах, полученных из различного сырья по различной технологии, определяется в мягких водах видом и расходом вяжущего, а в минерализованных растворах – свойствами всех компонентов асфальтовой смеси.

А.И. Лысихина отмечает, что стабильность нефтяных битумов к воздействию воздуха, света и других факторов, зависит от содержания нафтеновых и ароматических углеводородов. С увеличением кислородосодержащих, азотистых и сернистых соединений, стабильность битума уменьшается [3].

Н.М. Поздняк [7] определил, что интенсивность процессов старения асфальтобетона при контакте с некоторыми минерализованными водами обусловлена растворами сульфата магния и натрия. В меньшей степени на процессы старения влияют соли NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>.

В процессе искусственного старения экспериментально получены зависимости между изменением химического состава битума и его температурой (табл. 2 и на рис. 1).

Испытания проводились на битуме марки В 180 (отечественный аналог – битум марки БНД 130/200). Как видно из рис. 1 в процессе испытания меняется групповой состав всех испытанных битумов. Увеличивается содержание асфальтено-смолистых составляющих за счет снижения количества масел. Температура хрупкости при этом заметно снижается.

Исследования И.А. Рыбьева [5, 6] показали, что при длительном взаимодействии битумных материалов с водной средой наблюдается диффузия воды сквозь битумную пленку, ее аккумуляция порах в минеральных частиц и на границе раздела фаз.

Этот процесс сопровождается выносом продуктов растворения, постепенным разрушением структуры и изменением (как правило, ухудшением) свойств битумо-минерального материала. Под влиянием водной среды ускоряется процесс старения битумов, изменяется их групповой состав и свойства, повышается вязкость, снижаются показатели деформационной устойчивости, повышается подвижность материалов, что является прямым отражением процесса их разрушения структуры.

Разрушение структуры происходит тем быстрее, чем интенсивнее диффузия. Процесс диффузии особенно

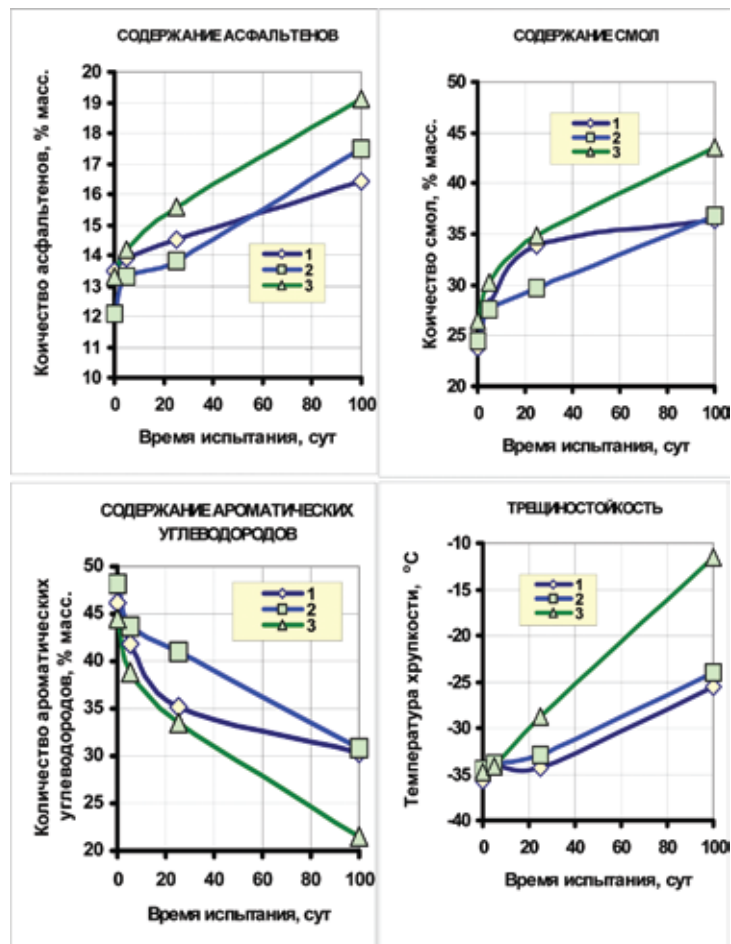


Рис. 1. Изменение группового состава битума и температуры хрупкости в зависимости от времени старения (цифры на кривых – номера битумов)

усиливается с увеличением концентрации водорастворимых веществ, причем диффундирующая вода способна вымывать их из битума, придавая ему при низких температурах, кавернозную структуру.

Не менее существенным фактором, характеризующим динамику деструктивных процессов в битумо-минеральных композициях, являются генезис, химико-минералогический состав, структура и структура каменного материала. Наилучшая сопротивляемость влиянию агрессивных сред наблюдается у плотных изверженных горных пород. Ще-

Таблица 2  
Результаты исследований изменения химического состава битумов

Номера проб	Сроки испытания, дни	Насыщенные углеводороды, %	Ароматические углеводороды, %	Смолы, %	Асфальтены, %	Температура хрупкости, °C
1	0	16,50	46,20	23,80	13,50	-35,7
	5	16,60	41,80	27,80	13,90	-34,0
	25	14,64	35,24	33,85	14,50	-34,3
	100	16,70	30,40	36,40	16,40	-25,5
2	0	15,40	48,10	24,50	12,10	-34,8
	5	15,40	43,70	27,60	13,30	-33,9
	25	15,60	40,96	29,62	13,82	-32,9
	100	14,90	30,80	36,80	17,50	-24,0
3	0	15,80	44,50	26,40	13,30	-34,8
	5	16,70	38,90	30,30	14,20	-34,1
	25	16,02	33,54	34,86	15,59	-28,8
	100	15,90	21,50	43,50	19,10	-11,5

лочестойкость известняка в 2,5 раза выше, чем у гранита, а стойкость мрамора во всех случаях выше, чем у известняка. Природные каменные материалы под воздействием агрессивных сред претерпевают все три вида коррозии.

Многочисленными авторами установлено, что более высокой чувствительностью к действию агрессивной воды обладает основные горные породы (по сравнению с кислыми породами). Это объясняется различием в характере химических связей, рвущихся при разрушении. Пороодообразующие минералы гранита (кварц и полевые шпаты) разрушаются только с разрывом химических связей «кремний – кислород», образующих кремнекислородный каркас. В основных горных породах могут рваться также более полярные связи «металл – кислород».

В процессе взаимодействия с агрессивной средой проявляется физическая форма коррозии строительных материалов. Кристаллизовавшиеся в порах материалов соли при присоединении ими кристаллизационной воды увеличиваются в объеме, создавая дополнительное давление на стенки пор, что приводит к разрушению материала.

Результаты исследований Б.С. Куринова [2] показали, что под воздействием солевых растворов происходит растворение и вынос малостойких к данной среде составляющих асфальтобетона. Это хорошо коррелируется с коррозией цементного камня II вида по В.М. Москвину.

Эксперименты Г.П. Зарайского и В.Н. Балашова при изучении проникания воды в различные минералы, показали, что для любой минеральной фазы имеется температура, выше которой жидкость приобретает способность неограниченно проникать в твердое тело. Для мрамора эта температура составляет около 200°C, для базальта – около 300°C, для гранита – около 400°C. Проникновение воды, насыщенной солями, может происходить даже при комнатной температуре. Это означает, что присутствие агрессивного раствора ускоряет процесс проникания его в поры каменного материала.

При одновременном действии попеременного замораживания-оттаивания и агрессивных солевых растворов, деструктивные процессы, протекающие в асфальтобетоне и его составляющих, существенно ускоряются [8].

Существенное влияние на деструктивные процессы оказывают адгезионные свойства органических вяжущих материалов. Они определяются активными полярными группами асфальтеновых комплексов в составе битумов, претерпевающих структурные изменения в процессе воздействия агрессивной среды.

Сравнительная оценка изменения адгезии битумов по методу «кипячения» показало, что этот показатель существенно зависит от вида среды испытания (рис. 2).

Испытанию подвергался стандартный битум марки БНД 60/90 (пробы № 2, 3, 5) и полимер-битумное вяжущее той же марки (пробы № 1, 4, 6). Испытание проводило по стандартной методике с той разницей, что для проб № 1 и 2 кипячение производилось в 5%-ном растворе нитратов, проб № 3 и 4 в 5%-ном растворе хлоридов, а № 5 и 6 в пресной воде.

Анализ фотографий свидетельствует, что при кипячении в пресной воде оба битумы выдерживают испытание. При кипячении в хлоридном растворе заметно снижает

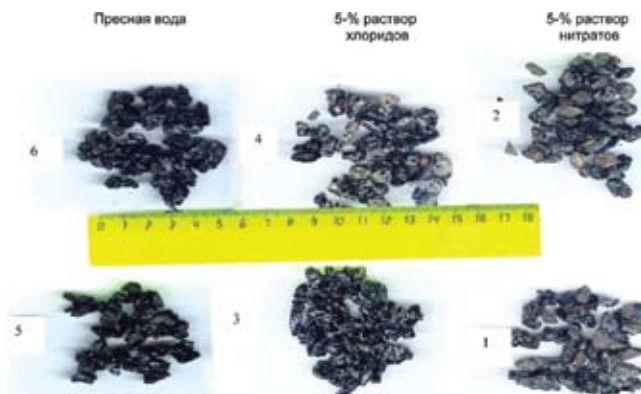


Рис. 2. Оценка адгезионных свойств органических вяжущих. №№ 1, 3, 5 - БНД 60/90, №№ 2, 4, 6 – полимер-битумное вяжущее

поверхность частиц, покрытую битумной пленкой. Еще в большей степени ухудшение сцепления наблюдается при кипячении в нитратной среде [8].

Еще в большей степени интенсивность деструктивных процессов в битумо-минеральных смесях возрастает при совместной воздействию химически агрессивной среды и попеременного замораживания и оттаивания. В лаборатории испытаний битумно-минеральных строительных материалов и пластмасс Мюнхенского Технического университета были проведены исследования разрушения асфальтобетонных покрытий в результате комплексного воздействия попеременного замораживания-оттаивания и противогололедных реагентов [9]. Авторы отмечают, что между морозостойкостью материала и его стойкостью к воздействию размораживающих солей надо проводить четкое различие. Испытания проходили на высверленных из асфальтобетонного покрытия кернах, которые насыщали водой и растворами метанола, а затем подвергали циклическому замораживанию-оттаиванию. Оценку коррозионной стойкости асфальтобетона проводили по количеству раздробленных зерен щебня. Результаты испытаний показали, что даже после 10 циклов замораживания-оттаивания с увеличением концентрации метанола от 0,01 до 1% раздробление известнякового щебня возрастает от 0 до 60% массовой доли.

При кристаллизации солей происходит дополнительное образование пор и каверн, соизмеримых с молекулами воды в микроструктуре битума (как дисперсной системы), что в свою очередь, способствует разрушению асфальтобетона в условиях отрицательных и знакопеременных температур.

Воздействие циклически повторяющихся контактов с агрессивной средой расшатывает структуру асфальтобетона и отражается на его свойствах. Скорость накопления солей при этом увеличивается с возрастанием концентрации и уменьшается со временем. ☹

#### Литература

1. Швагирева О.А. Исследование влияния противогололедных реагентов на изменение структуры и свойств асфальтового бетона. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., МАДИ, 1999.
2. Куринов Б.С. Исследование свойств асфальтобетона в агрессивных средах и некоторые вопросы повышения его

долговечности: Дисс. канд. техн. наук. Москва, 1970. 148 с.

3. Лысихина А.И. Новый метод определения группового состава битумов и пути более дробного разделения битумов на отдельные компоненты. Москва: Дориздат, 1949.

4. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. Москва: Высш. школа, 2003. 701 с.

5. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. Москва: Высш. школа, 1978. 307 с.

6. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. Москва: Транспорт, 1984. 226 с.

7. Позняк Н.М. Строительство автомобильных дорог на засоленных грунтах. Москва, 1952. 37 с.

8. Котлярский Э.В., О.А. Воейко. Долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации. Москва: Техполиграфцентр, 2007. 136 с.

9. Gauer P.K. Ermittlung von Verdichtungswilligkeit und Verformungswiderstand bituminöser Gemische im Laboratorium. Bitumen, 1975. P. 88–96.