

УДК 625.76 (31):549.642.41

*МАНАНКОВ АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, докт. геол.-мин. наук, профессор,
mav.39@mail.ru*

*СТРАХОВ БОРИС СЕРГЕЕВИЧ, ст. преподаватель,
sbs1948@list.ru*

*ШУБИНА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА, студентка,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

МАТЕРИАЛЫ КЛАССА «СИКАМ» ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И РЕМОНТА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Представлены результаты минералогических, петрогеохимических и экспериментальных исследований месторождений природного сырья и многотоннажных промышленных отходов с целью получения длинноигльчатых мономинеральных метасиликатов и их использования в качестве модифицирующих компонентов в материалах для строительства и ремонта дорожных одежд и покрытий. Установлена зависимость качества композиционных материалов от способа дробления и размеров диспергированных модификаторов.

Ключевые слова: минеральное сырье; метасиликаты; волластонит и его полиморфные модификации; диспергирование; нановолокна; прочность асфальтобетонных одежд.

ANATOLIY V. MANANKOV, DSc, Professor,

mav.39@mail.ru

BORIS S. STRAKHOV, Senior Lecturer,

sbs1948@list.ru

YULIYA S. SHUBINA, Student,

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

ROCK GLASS-CERAMICS FOR ROAD CONSTRUCTION AND REPAIR

This paper presents the results of mineralogical, petrogeochemical and experimental research of natural raw materials deposits and large-tonnage industrial waste for the production of acicular monomineral metasilicates and their use in the capacity of modifying components in road construction and pavement repair materials. It is shown that the quality of composite materials depends on their crushing methods and the size of dispersed modifiers.

Keywords: minerals; metasilicates; wollastonite; dispersion; nanofiber; asphalt covering strength.

Проблема качества российских автомобильных дорог остается одной из главных в стране. Действующие нормативы [1] отстают от передового международного уровня, но и их требованиям соответствуют лишь около 38 % автомагистралей федерального уровня [2]. В системе «автодорога» ее важнейший компонент – дорожная одежда, затраты на ее устройство составляют 60–70 % общей

стоимости строительства, а ее качество определяет скорость и безопасность движения. С позиции концепции «Инновации для экономического развития – IFED» эти проблемы все больше определяются успехами в материаловедении и степенью учета климатических и геоэкологических особенностей территорий. Современная дорожная одежда, отвечающая концепции устойчивого развития и требованиям экологического императива, должна быть не только прочной и надежной в эксплуатации, но и экономичной, и возможно менее материалоемкой, особенно по расходу дефицитных материалов и энергии, а также должна соответствовать экологическим требованиям. Экономичность конструкции определяют по результатам сопоставления вариантов с оценкой сравнительной экономической эффективности капитальных вложений по действующим нормативным документам. Выбор конструкции дорожной одежды и тип покрытия обосновывают технико-экономическим анализом вариантов.

При проектировании дорожных одежд (рис. 1) для конкретных объектов и разработке типовых решений по конструкциям дорожной одежды наряду с положениями отраслевых нормативов следует учитывать данные регионального научно-практического опыта (в том числе в части применения местных материалов, уточнения расчетных значений характеристик и т. д.), отраженного в действующих региональных технических условиях, нормах, правилах производства работ и других технических документах, утвержденных в установленном порядке.



Рис. 1. Унифицированная конструкция дорожного полотна

При разработке региональных типовых конструкций дорожной одежды следует также учитывать специализацию дорожно-строительных организаций, обеспеченность региона дорожно-строительными материалами, предусматривать максимальную механизацию и индустриализацию строительных процессов, стремиться к снижению трудоемкости и затрат ручного труда.

Расчетный (проектный) срок службы проектируемой дорожной одежды и требуемый уровень проектной надежности необходимо назначать на основе норм, принимаемых административными органами по согласованию с региональными дорожными организациями для конкретных климатических зон. Особую сложность проблема дорожных одежд имеет для северных районов области с преобладанием многолетнемерзлых пород и грунтов, выполняющих роль жесткого основания и оказывающих особое воздействие на морозоустойчивость, морозное пучение и прочность дорожной одежды в целом.

При условии выполнения вышеизложенных требований качество и долговечность дорожной одежды лимитируются особенностями состава и структуры основного асфальтобетонного покрытия. Современные технологии приготовления асфальтобетонных смесей включают отдельный нагрев каменных материалов (песка, щебня) и нефтяного битума с последующим их перемешиванием, но уже с добавками минерального порошка (золы, других промышленных отходов), поверхностно-активных веществ антикоррозионного действия (катионных, анионных, неионогенных ПАВ), добавками специального назначения (например, волокнистых армирующих микро- или нанодобавок для повышения прочности или модуля упругости, сдвига- и трещиностойкости) и модификаторов (для повышения водо- и коррозионной стойкости, температурной устойчивости).

Для любого варианта повышения качества дорожного покрытия необходимы, не в последнюю очередь, результаты исследований по вовлечению новых минералов, их свойств и композитов на их основе. Создание волластонитсодержащих материалов – одно из направлений получения изделий с высокими прочностными свойствами, получившее развитие с 1980-х гг. в технологии ситаллов, керамики и других композиционных материалов для основных отраслей народного хозяйства.

Волластонит является цепочечным силикатом с повторяющимися элементами кристаллической структуры. Химическая формула – CaSiO_3 . Минерал отличается химической чистотой, содержит незначительное количество примесей в виде оксидов марганца, железа и титана. Структура волластонита представлена чередованием тройных кремнекислородных тетраэдров, соединенных между собой через ион кальция (рис. 2). Повторяемость данной структуры определяет его цепочку. Благодаря такой структуре кристаллы волластонита имеют широкое поле изоморфизма с цепочечными пироксенами, игольчатую форму частиц и сохраняют эту структуру при последующем помоле.

Высокие физико-химические свойства материалов, содержащих игольчатые и волокнистые кристаллы метасиликата кальция в виде триклинной полиморфной модификации β -волластонита, связаны с особенностями его кристаллофизических свойств, определяемых полимерными цепочками анионных радикалов. Волластонит не растворяется в воде и органических растворите-

лях, но реагирует с соляной кислотой. Устойчивость волластонита связана с химическими реакциями, протекающими в различных жидких средах. При взаимодействии с водой на поверхности кристаллов волластонита происходит гидролиз, связанный с вымыванием ионов кальция. При этом вокруг частиц волластонита образуется щелочной буфер, а вода приобретает слабощелочной характер (рН 8–9,5). При реакции с разбавленными или слабыми кислотами на поверхности кристаллов волластонита образуется слой золя окиси кремния (силикагель).

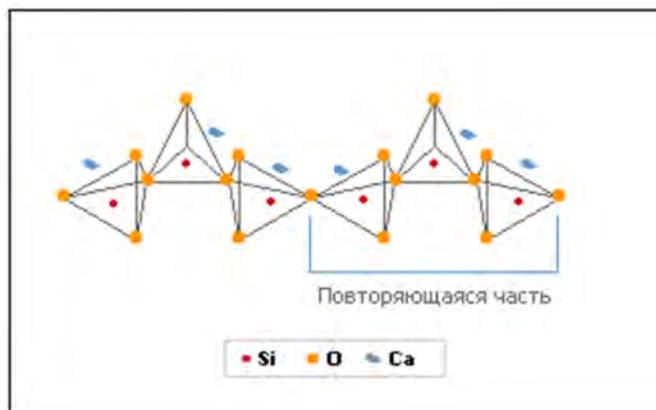


Рис. 2. Структура β-волластонита

Высокая плотность Si–O цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5–5 по шкале Мооса). Для химически чистого волластонита характерны низкие значения потерь при прокаливании (< 1,2 %). Волластонит ценится за его химическую инертность, высокую температуру плавления (1540 °С), хорошие термоизоляционные свойства, низкую поглощаемость влаги и кислот. Основной отличительной особенностью волластонита является его игольчатость (15:1–20:1) и способность сохранять игольчатую форму частиц при его измельчении. Соотношение длины частиц к их ширине определяет сортность волластонита (рис. 3).

Сорта волластонита различаются:

- на промышленные «I» – средняя длина иголок от 200 мкм;
- длинноразмерные «H» – характеристические отношения, не менее 10:1;
- порошковые (микроигольчатые) «L» – коэффициент анизотропии от 4 до 8.

Игольчатая форма зерен минерала, его состав и теплофизические свойства определяют его основные направления использования в качестве микроармирующего наполнителя для композиционных материалов. В строительном секторе, электроэнергетике, радиотехнике, медицине и некоторых других отраслях имеет значение и химический состав волластонита, т. к. данный минерал является одновременно источником CaO и SiO₂.

Промышленная добыча волластонита началась только в 50-е гг. XX в. в США. Минерал быстро завоевал популярность в различных отраслях про-

мышленности, и на сегодняшний день он добывается более чем в 10 странах, а также осуществляется выпуск синтетического волластонита. Он используется более чем в 30 отраслях экономики. Согласно прогнозу перспективная потребность в волластоните составляет 750 тыс. т в год, а пока мировая потребность в волластоните удовлетворяется на 40–45 %. Англичане заявили, что если появится дешевая технология волластонита, то наступит эра волластонита. В Англии три фирмы производят целый ряд сортов волластонита по принципу химического осаждения. В США, несмотря на крупнейшее месторождение природного волластонита Фокс-Нолл вблизи Уилсборо (штат Нью-Йорк), производят и синтетический волластонит. Технология изготовления многочисленных сортов включает обработку исходной смеси сырья в условиях высоких температур и давлений. Заметная доля силиката кальция здесь производится с помощью процессов химического отделения.

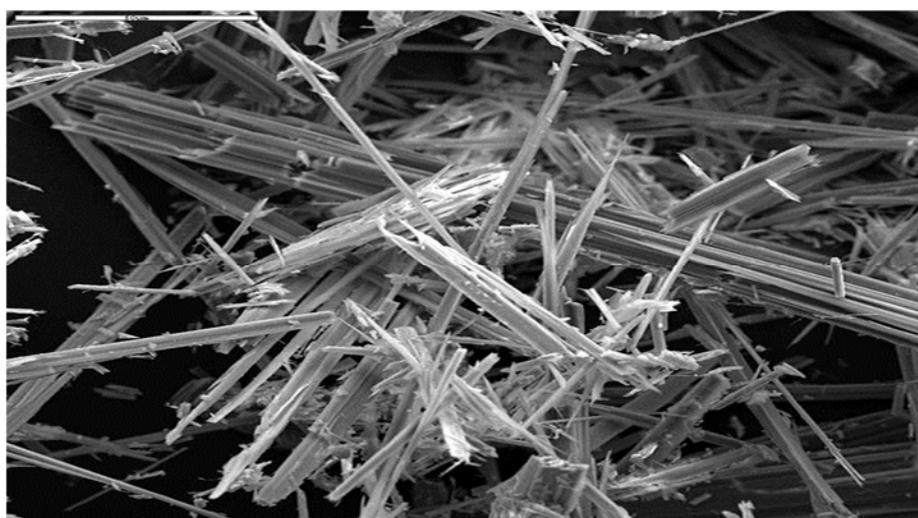


Рис. 3. Микрофото β -волластонита; увел. 2000^x

Начиная с 1972 г. мы на основе собственных экспериментальных и фундаментальных результатов разработали научные принципы проектирования исходных составов нового класса материалов – сикамов и в их числе получили первые синтетические β -волластониты в очень сложной физико-химической системе, как нельзя точно отвечающие требованиям дня, поскольку они созданы с учетом иерархии пространств в голографической модели вещества и типов когерентности твердофазного состояния. Синтетический волластонит обладает реальной конкурентоспособностью с российскими и ведущими зарубежными фирмами и имеет правовую защиту (в основном в рамках «служебного пользования») [3–12 и др.], а также отмечен медалями ВДНХ СССР. В отличие от аналогов эти способы являются экологически чистыми и менее энергоемкими, т. к. время кристаллизации уменьшено в 100–200 раз.

В настоящее время потребность в синтетическом волластоните составляет около 450 тыс. т в год. Волластонит на мировом рынке – это и прорыв-

ные инновации, например, керамические двигатели, термозащитные покрытия для ракетно-космической техники (включая наш БУРАН), эффективные строительные материалы (Япония, США, Италия, Германия и др.). Стоимость синтетического волластонита оценивается от 500 до 1000 USD за тонну, что почти в два раза ниже товарной цены природного волластонита.

Добавки волластонита в композиты увеличивают механическую прочность различных материалов на два порядка, снижают технологическое время и температуру кристаллизации, увеличивают жаростойкость, химическую стойкость и износостойкость, улучшают электроизолирующие и диэлектрические характеристики. В керамических композитах β -волластонит уменьшает водопоглощение, увеличивает значительно термостойкость, в 2,5 раза повышает прочность на изгиб, в 2 раза увеличивает морозостойкость, резко уменьшает деформируемость и повышает механическую прочность. По основным направлениям использования β -волластонита и композиционным материалам с участием волластонита научная школа профессора А.В. Мананкова имеет убедительные результаты в виде заводских испытаний [13, 14]. Например, изоляционная кабельная резина, модифицированная волластонитом, имеет повышенную теплостойкость, а работа на изгиб при температуре космического холода не отличается от обычных земных. Волластонит в полипропилене уменьшает на 20–25 % давление литья, в 3 раза водопоглощение, в 2–3 раза механическую прочность. Патенты по использованию β -волластонита в медицине [10, 11] (для протезирования биоактивными композитами в стоматологии и хирургии) работают уже около 20 лет. Других примеров практического использования просто нет, но природный волластонит, привозимый из Финляндии, широко используется в дорожных разметках России.

В работе [14] представлены результаты исследования минералогических и технологических свойств практически всех промышленных отходов бывшего СССР и природного недефицитного сырья Западной Сибири (от Колтогорского месторождения суглинков на севере р. Оби до лессов Алтая). На рис. 4 представлены результаты изучения кинетики кристаллизации β -волластонита из природного и техногенного сырья. Эти данные позволяют не только с максимальной точностью моделировать и оптимизировать технологический процесс, но и вскрыть новый информационный канал в изучении механизмов структурообразования в многокомпонентных силикатных системах. Микроструктура волластонитовых сикамов, полученных при оптимальных технологических параметрах, характеризуется преобладанием лучисто-сферолитовых и дендрито-сферолитовых агрегатов.

Ученые МАДИ создали современный композит для производства дорожно-строительных материалов, который может быть использован для ремонта аэродромных и дорожных покрытий, в частности для выполнения оперативного, аварийного восстановления разрушенных участков асфальтобетонных покрытий [15]. Холодная битумоминеральная смесь содержит минеральный наполнитель и вяжущее. В состав вяжущего входят битум, дизельное топливо, талловое масло и полиэтиленполиамин, а также дополнительно включен тонкодисперсный волластонит, а в качестве минерального наполнителя используется каменный материал любой горной породы с проч-

ностью не менее 60 МПа и размером зерен от 3 до 8 мм или от 5 до 10 мм при следующем соотношении компонентов, масс. %: битум дорожный 3,0–3,8, дизельное топливо 0,8–1,3, талловое масло 0,22–0,23, полиэтиленполиамин 0,02–0,03, тонкодисперсный волластонит 0,12–0,45, каменный материал – остальное. Технический результат – повышение морозостойкости, влагостойкости и износостойкости.

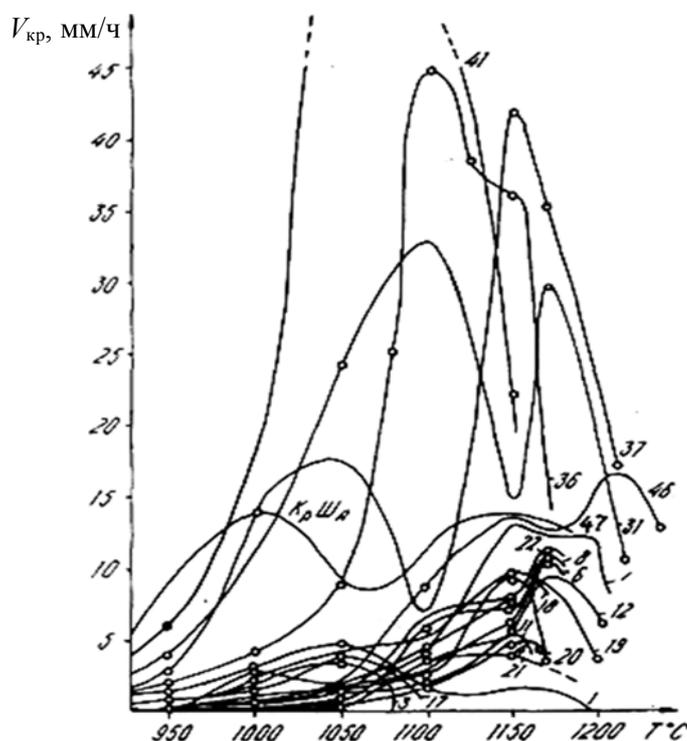


Рис. 4. Кинетика кристаллизации β -волластонита (мм/ч) в системах на основе горных пород и промышленных отходов:

1–22 — железисто-глиноземистое сырье; 31, 37, 41 — высококремнеземистое; 36 — щелочно-железисто-глиноземистое; 45 — известково-железисто-глиноземистое; 46 — железисто-глиноземно-магнезиальное; 47 — высококальциевое маложелезистое

В разработанный состав смеси входят как вещества с кислотными группами (битум, жирные кислоты таллового масла), так и вещество с аминогруппами (полиэтиленполиамин). В результате их взаимодействия в пленке битума на поверхности частиц каменного материала с размером зерен от 3 до 8 мм или от 5 до 10 мм образуется объемная каркасная структура. Аминные группы дополнительно увеличивают адгезию битума к поверхностям частиц каменного материала. Использование в составе вяжущего волластонита фракции 40–100 мкм способствует пластификации битума, а также структурированию пленки мастики битума на поверхности каменного материала и удержанию в пленке мастики битума, что приводит к увеличению долговечности

смеси при ее хранении, а также срока службы отремонтированного с использованием разработанной смеси участка асфальтобетонного покрытия.

По нашим данным [8–12], замена микроразмерного волластонита на игольчатый наноразмерный волластонит (30–150 нм) резко увеличивает качество битума для ремонтных и дорожно-строительных работ. Для получения нанодисперсного волластонита мы используем модифицированный нами дезинтегратор ДЕЗИПМ-1Ф научно-производственного объединения «Дезинтегратор» (г. Таллинн). Полученный с помощью дезинтегратора нанодисперсный волластонит прошел успешные испытания в лабораторных и опытно-заводских условиях в качестве модифицирующего наполнителя резинотехнических изделий (кабельная резина, шины, обувь), линолеума, полипропилена, растворов, бетонов, керамик и т. п.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Строительство автомобильных дорог* / коллектив авторов; под ред. В.В. Ушакова, В.М. Ольховикова. – 2-е изд. – М. : КНОРУС, 2014. – 576 с.
2. *ОДН 218.046–01. Проектирование нежестких дорожных одежд (взамен ВСН 46-83) / Росавтодор Минтранспорта РФ.* – М. : Информатор, 2002.
3. *А. с. 1011514 СССР. Способ получения волластонита / Мананков А.В. [и др.].* – Заявл. 16.10.81 ; зарегистр. 14.12.82.
4. *А. с. 1176564 СССР. Стекло для стеклокристаллического материала / Мананков А.В. [и др.].* – Заявл. 23.09.83 ; зарегистр. 01.05.85.
5. *А. с. 1331827 СССР. Способ получения волластонита / Мананков А.В.* – Заявл. 01.04.86 ; опублик. 23.08.87, Бюл. № 31.
6. *А. с. 1552560 СССР. Способ получения изделий из стеклокристаллического материала / Мананков А.В. [и др.].* – Заявл. 24.12.87 ; зарегистр. 22.11.89.
7. *А. с. 1625837 СССР. Стекло для мраморовидного материала / Мананков А.В. [и др.].* – Заявл. 29. 06. 88 ; опублик. 07.02. 91, Бюл. № 5.
8. *А. с. 1705250 СССР. Стеклокристаллический материал / Мананков А.В. [и др.].* – Заявл. 27.03.89 ; зарегистр. 15.09.91.
9. *А. с. 1705741 СССР. Способ определения параметров кристаллизации силикатных стекол / Мананков А.В [и др.].* – Заявл. 14.03.90 ; зарегистр. 15.09.91.
10. *Пат. № 2108069. Российская Федерация. Способ получения материала для костного имплантата / Мананков А.В. [и др.].* – Приоритет 09.04.1996 ; зарегистр. 10.04.1998.
11. *Пат. № 2109493. Российская Федерация. Зубной имплантат / Мананков А.В. [и др.].* – Приоритет 09.08.1996 ; зарегистр. 27.04.1998.
12. *Пат. № 2181105. Российская Федерация. Синтетический волластонит и способ его получения / Мананков А.В., Локтюшин А.А., Кутянин Л.И., Богач Е.В. [и др.].* – Приоритет 01.09.2000 ; зарегистр. 10.04.2002.
13. *Мананков, А.В. Нетрадиционные строительные материалы класса сикамов / А.В. Мананков, В.М. Яковлев // Строительные материалы. – 1995. – № 9. – С. 16–17.*
14. *Мананков, А.В. Волластонитовые, пироксеновые и другие материалы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья / А.В. Мананков, Е.Я. Горюхин, А.А. Локтюшин. – Томск : ТГУ, 2002. – 168 с.*
15. *Пат. № 2544920. Российская Федерация. Холодная битумоминеральная смесь / Приходько В.М. [и др.].* – Приоритет 03.09.2013 ; зарегистр. 20.03.2015.

REFERENCES

1. *Ushakov V.V., Ol'khovikov V.M. Stroitel'stvo avtomobil'nykh dorog [Construction of roads].* Moscow : KNORUS Publ., 2014. Pp. 576. (rus)
2. *Industry Road Codes 218.046–01. Proektirovanie nezhestkikh dorozhnykh odezhd [Design of non-rigid pavements].* Rosavtdor Mintransporta RF. Moscow : Informator Publ., 2002. (rus)

3. *Manankov A.V., et al.* Sposob polucheniya wollastonita [Wollastonite production method]. Author's Certificate N 1011514 USSR. 1982. (rus)
4. *Manankov A.V. et al.* Steklo dlya steklokristallicheskogo materiala [Glass for crystalline material]. Author's Certificate N 1176564 USSR. 1985. (rus)
5. *Manankov A.V.* Sposob polucheniya wollastonita [Wollastonite production method]. Author's Certificate N 1331827 USSR. 1987, No. 31. (rus)
6. *Manankov A.V. et al.* Sposob polucheniya izdelii iz steklokristallicheskogo materiala [Production method for crystalline material]. Author's Certificate N 1552560 USSR. 1989. (rus)
7. *Manankov A.V., et al.* Steklo dlya mramorovidnogo materiala [Glass for marbled material]. Author's Certificate N 1625837 USSR. 1991. No. 5. (rus)
8. *Manankov A.V., et al.* Steklokristallicheskii material [Crystalline material]. Author's Certificate N 1705250 USSR. 1991. (rus)
9. *Manankov A.V., et al.* Sposob opredeleniya parametrov kristallizatsii silikatnykh stekol [Method for parameters determination of silicate glass crystallization]. Author's Certificate N 1705741 USSR. 1991. (rus)
10. *Manankov A.V., et al.* Sposob polucheniya materiala dlya kostnogo implantata [Production method for bone implant material]. Pat. Rus. Fed. N 2108069. 1998. (rus)
11. *Manankov A.V. et al.* Zubnoi implantat [Dental implant]. Pat. Rus. Fed. N 2109493. 1998. (rus)
12. *Sinteticheskii wollastonit i sposob ego polucheniya* [Synthetical wollastonite and method for its preparation]. Pat. Rus. Fed. N 2181105. 2002.
13. *Manankov A.V., Yakovlev V.M.* Netraditsionnye stroitel'nye materialy klassa sikamov [Nonconventional rock glass-ceramic materials]. *Construction Materials*. 1995. No. 9. Pp. 16–17. (rus)
14. *Manankov, A.V., Goryukhin, E.Ya., Loktyushin, A.A.* Wollastonitovye, piroksenovye i drugie materialy iz promyshlennykh otkhodov i nedefitsitnogo prirodnogo syr'ya [Wollastonite, pyroxene, and other materials based on industrial waste and abundant natural raw materials]. Tomsk : TSU Publ., 2002. 168 p. (rus)
15. *Prikhod'ko V.M., et al.* Kholodnaya bitumomineral'naya smes' [Cold bitumen mineral mixture]. Pat. Rus. Fed. N 2544920. 2015. (rus)