

По научному проекту IX.131.1.6: Геологическое строение, геохимия органического вещества и перспективы нефтегазоносности потенциально нефтегазоносных территорий Восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря получено:

На северо-востоке Якутии в пограничной зоне «континент – океан» вдоль арктического побережья от дельты р. Лены до устья р. Колымы по геолого-геофизическим данным разных лет выделяется субширотная цепочка приморских впадин (прогибов), открытых в сторону Восточно-Сибирского моря. Предполагается, что все они являются окраинными частями единой более крупной депрессии в структуре осадочного чехла, преобладающая часть которой находится в пределах шельфа. Аналогичная впадина была выделена в 2014 – 2016 гг. член-корр. РАН А.Ф. Сафроновым на территории Лаптевоморского шельфа под названием «Оленекская синеклиза». Прогнозируется закономерная приуроченность уникально крупных ресурсов нефти и газа к указанным отрицательным формам в структуре осадочного чехла при их соответствии следующим обязательным условиям: древнее заложение; многоярусное строение осадочного чехла; длительное унаследованное развитие при закономерной смене режимов тектогенеза; преимущественное развитие в платформенных условиях; наличие в истории формирования впадин этапов рифтогенеза и др.

Наличие вышеуказанных благоприятных условий на шельфе Восточно-Сибирского моря и прилегающем арктическом побережье прогнозируется по аналогии со многими крупными нефтегазоносными районами мира, в строении которых значительную роль играют впадины подобного типа.

Проведенный комплексный анализ геолого-съёмочных, электроразведочных, сейсморазведочных и других фактических данных, имеющихся по северо-востоку Якутии, подтвердил правомерность выделения здесь перспективных в нефтегазоносном отношении земель, приуроченных к ранее установленным приморским и межгорным впадинам, в которых прогнозируется в основном газовое сырьё, приуроченное к терригенным отложениям палеоген, мела и верхней юры.

Впервые обоснован вывод о том, что Зону приколымских поднятий, выделенную авторами на месте Колымского срединного массива или Колымо-Омолонского супер – террейна (по Л.М.Парфенову, 1981), целесообразно рассматривать не только с позиций возможной генерации УВ, мигрировавших затем в вышеуказанные впадины, а в большей степени, как самостоятельный объект для постановки в дальнейшем нефтегазопроисловых работ с целью выявления крупных запасов нефти в отложениях палеозоя, с которыми связаны установленные к настоящему времени обильные проявления битумов в карбонатных горизонтах девона, силура и ордовика.

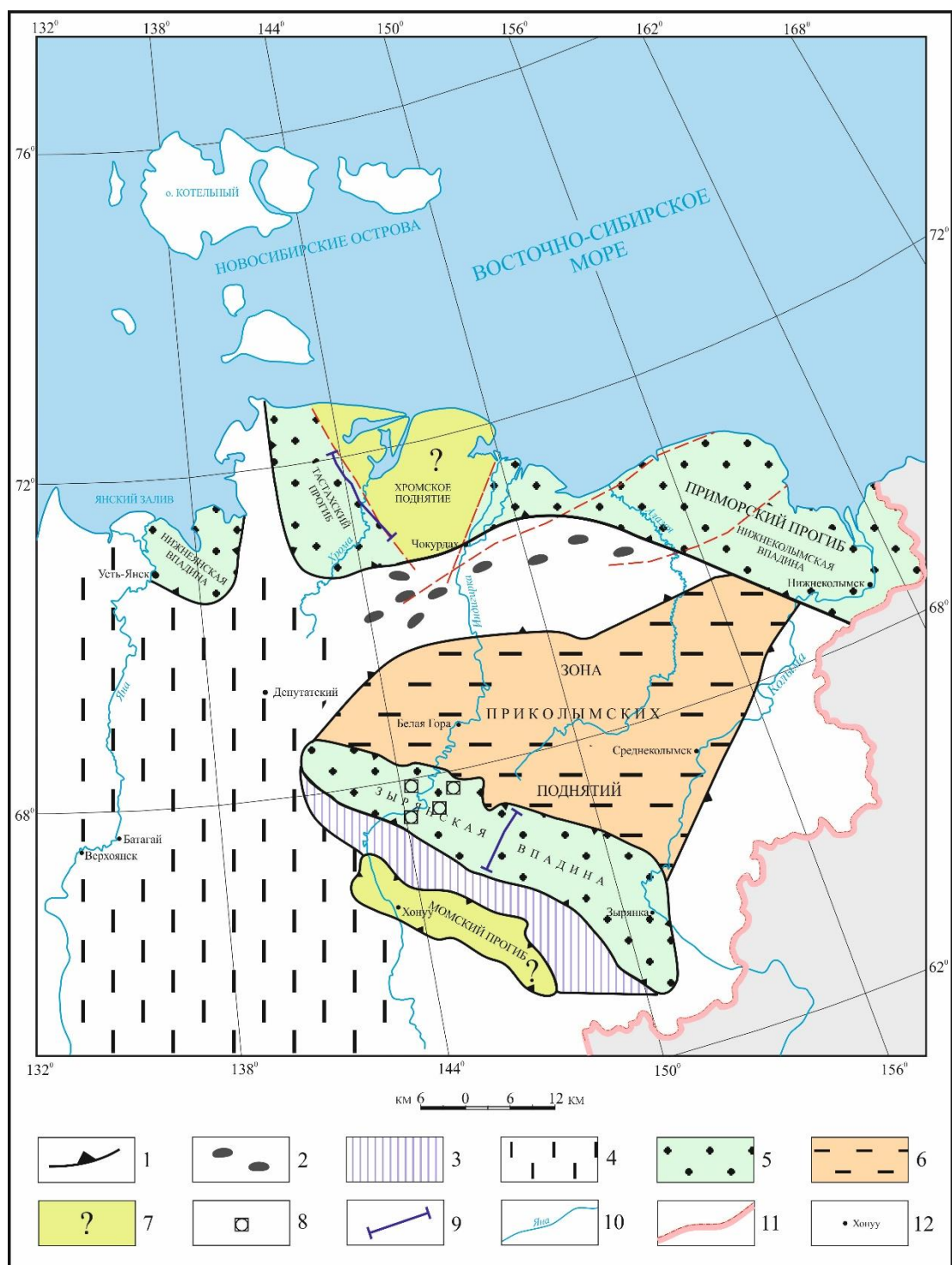


Рис. 1. Обзорная карта размещения потенциально нефтегазоносных территорий Восточной Якутии. Составили: Ситников В.С., Павлова К.А. (по материалам АО «Якутскгеология», ОАО «Якутскгеофизика», ВНИГРИ).

1 – границы крупных пришельфовых депрессий, межгорных впадин и поднятий; 2 – зона развития гранитоидов нижнеюрского возраста; 3 – Илин-Тааский антиклинорий; 4 – мезозойды Верхоянско-Колымской горно-складчатой системы; 5-7 – потенциально нефтегазоносные территории: 5-перспективные с достаточно высокой степенью изученности, 6-слабо изученные перспективные, 7-слабо изученные с неясными перспективами нефтегазоносности; 8 – структурно-параметрические скважины; 9 – сейсмопрофили на рис. 2, 3; 10 – реки; 11 – административная граница Республики Саха (Якутия); 12 – основные поселки.

По Научному проекту IX.131.1.7. Научные основы разработки методологии экологического мониторинга и реабилитации нарушенных экосистем криолитозоны на объектах нефтегазодобывающих комплексов.

Проведен аналитический обзор научной, нормативной и методической литературы по проблемам мониторинга и диагностики нефтезагрязнений в почвах и по существующим способам биоремедиации нефтезагрязненных земель в условиях Крайнего Севера. Разработана научно обоснованная методология экологического мониторинга.

Как показала практика экологических исследований существующие методики определения нефтезагрязнения в почвах методами флуориметрии и ИК-спектроскопии следует рассматривать как экспрессные, их применение ограничено разливами легких НП или свежими разливами нефти. Они не обеспечивают правильности определения остаточного содержания нефти и НП в почвах и донных осадках при разливах нефти и тяжелых НП, когда нефтезагрязнение носит устойчивый характер, и поэтому не отвечают задачам многолетнего мониторинга и изучения трансформации нефтезагрязнения в почвах и донных осадках.

При изучении нефтезагрязнения в почвах необходимо учитывать, что выделенные экстракты по своему составу являются смесью углеводородных соединений техногенного и природного генезиса (органического вещества почв). Для дифференцированной оценки вклада этих составляющих необходимо проведение детальных исследований. В связи с этим предложена схема исследований нефтезагрязнений почв и донных осадков, включающая комплекс методов: хлороформенную экстракцию, ИК-Фурье спектроскопию, жидкостно-адсорбционную хроматографию, хромато-масс-спектрометрию.

Предложенный методологический подход к решению задач экологического мониторинга объектов нефтегазодобычи с использованием комплекса физико-химических методов анализа предназначен для выявления поверхностных углеводородных полей природного и техногенного генезиса, изучения трансформации состава нефти в процессе бактериального окисления нефтяных углеводородов, избирательности и этапности их протекания.

В 2017 г. проведены экспедиционные работы как на объектах нефтегазодобычи, так и на естественных ненарушенных территориях. Работы проводились в районе аварийного разлива нефти на нефтепроводе «Талакан-Витим». Пробы почв были отобраны с места разлива с разной глубины, фоновые пробы, и донные осадки водных объектов, подвергшихся загрязнению.

В составе научной экспедиции в 68 рейсе научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» по 59,5°с.ш. в Северной Атлантике, в Норвежско-Гренландском море и Баренцевом море было отобрано 150 проб донных осадков.

Из почв выделены аборигенные микроорганизмы-нефедеструкторы и сформирована рабочая коллекция углеводородокисляющих микроорганизмов.

Подана заявка на патентование штамма – деструктора нефти и нефтепродуктов

По научному проекту IX.131.4.5. Термодинамические условия формирования месторождений гидратов природных газов и особенности их разработки в северных регионах.

Наименование научно-исследовательской работы (темы) этапа 2017 года: Исследовать физико-химические свойства и состав гидратов природного газа, полученных из растворов, имитирующих пластовые флюиды

Изучены процессы роста и разложения гидратов природного газа в модельных растворах различной минерализации, имитирующих пластовые воды месторождений Востока Сибирской платформы. Показано, что текстура гидратов зависит от типа катиона в растворах электролитов: в дистиллированной воде образуются нитевидные кристаллы, наличие катионов натрия способствует образованию гранулярных, а кальция – слоистых гидратов.

Минерализация растворов приводит к концентрированию в клатратной фазе углеводородов C_2-C_4 , то есть, при разложении газ имеет более высокие коэффициент жирности и теплотворную способность, чем исходный (см. табл. 1). При переходе от натриевого типа воды к кальциевому происходит увеличение содержания алканов C_2-C_4 . В связи с концентрированием в гидратах компонентов природного газа C_2-C_4 .

Форма кинетических кривых разложения гидратов зависит от типа и минерализации модельных пластовых вод. Получение гидратов природного газа в разбавленных растворах электролитов способствует повышению их термодинамической стабильности, что благоприятно для последующего хранения и транспортировки.

Найдены минимальные концентрации водометанольного раствора, препятствующие гидратообразованию при пластовой температуре нескольких месторождений Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции, отличающихся составом природного газа и минерализацией пластовых вод (см. рис. 1). Показано, что смешение высокоминерализованных пластовых вод с водометанольными растворами может привести к солеотложению в призабойной зоне скважин. Этого

можно избежать, используя водометанольные растворы пониженной концентрации.

Таблица 1. Коэффициенты жирности природного газа и газов в гидратах

	ПГ	Газ в гидратах, полученных в разных жидких фазах						
		H ₂ O	Минерализация NaCl, г/л			Минерализация CaCl ₂ , г/л		
			51,48	106,47	168,48	52,17	107,67	175,38
C ₂₊ /CH ₄	7,07	26,26	29,95	41,45	43,83	40,51	56,37	49,02

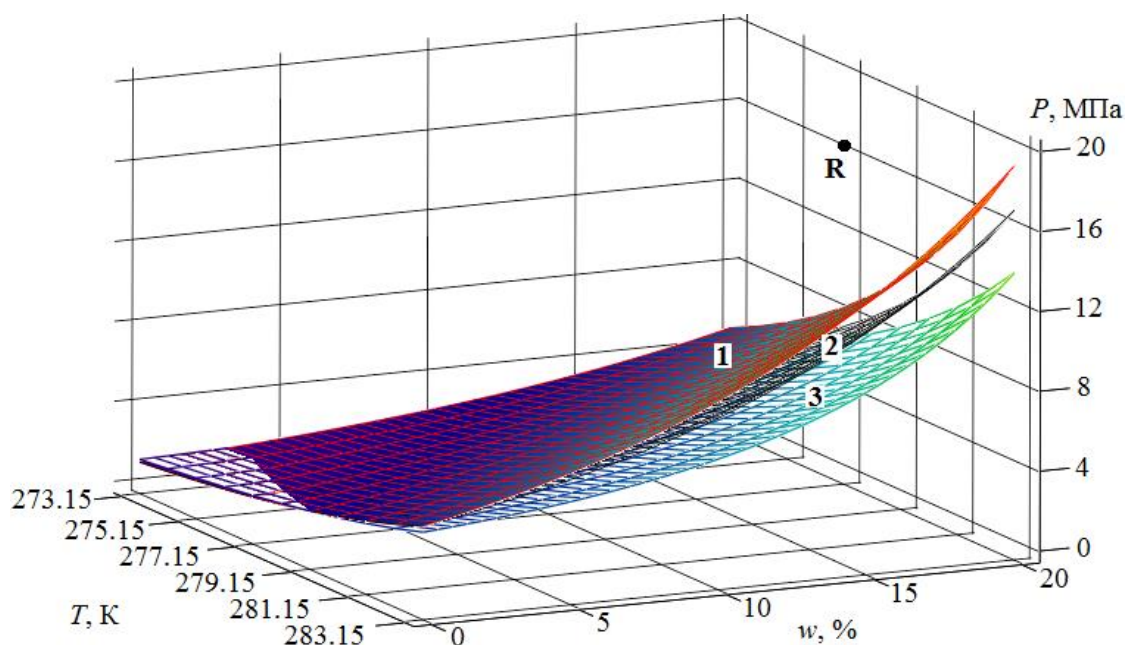


Рис. 1. Зависимость равновесных условий образования гидратов природного газа Верхневилучанского ГМ от концентрации растворов хлорида кальция (поверхность 1), водометанольного раствора (поверхность 2) и хлорида натрия (поверхность 3).

Точка R соответствует пластовым условиям.

По проекту V.45.2.1. Исследование и разработка полимерных и композиционных материалов для северных и арктических условий эксплуатации получено:

Разработка рецептуры полимерных композитов на основе термопластов триботехнического назначения (сверхвысоко-молекулярного полиэтилена, политетрафторэтилена) и углеродных наполнителей

Исследованы полимерные композиты на основе ПТФЭ и СВМПЭ, наполненные разными марками дискретных углеродных волокон (УВ) на основе гидратцеллюзного сырья:

- УВИС-АК-П производства ООО«НПЦ» УВИКОМ» (Россия),
- ЛО-1-12Н/40 производства ОАО «СветлогорскХимволоконо» (Беларусь), полученная путем термообработки из однонаправленной вискозной ленты
- «Белум» - волокна марки ЛО-1-12Н/40, на поверхность которых методом плазмохимической обработки нанесен слой фторорганических соединений (ОАО «СветлогорскХимволоконо», Беларусь).

С использованием оптического микроскопа исследованы размеры углеродных наполнителей (диаметр и длина, мкм) (рисунок 1.1):

- УВИС-АК-П: диаметр -5,5-7,5 мкм, длина – до100 мкм (до 90 %);
- ЛО-1-12Н/40: диаметр- 7,7-10,8 мкм, длина- до 300 мкм (до 90 %);
- Белум: диаметр- 7,8-9,8, длина- до 500 мкм (до 95 %)

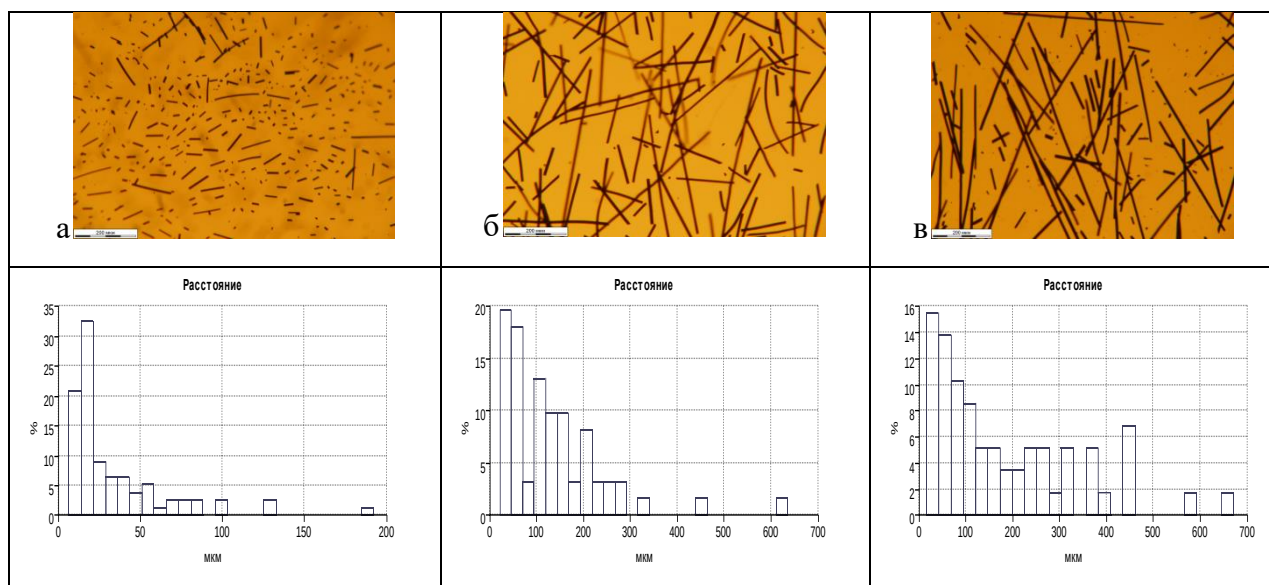


Рисунок 1.1 - Оптические изображения и диаграммы распределения частиц УВ по длине в зависимости от марки: а) УВИС-АК-П; б) ЛО-1-12Н/40; в) Белум

Таким образом, отношение длины (l) и диаметра волокон (d) у всех исследованных волокнистых наполнителей больше единицы ($l/d > 1$), что должно привести к появлению фактора анизотропии [1], определяющего эффективность применения дискретных УВ в качестве армирующего компонента ПТФЭ и СВМПЭ.

Известно [2], что одним из важнейших характеристик наполнителей, определяющих структуру и свойства ПКМ, является способность порошкообразных и волокнистых частиц упаковываться в заданном объеме, что численно выража-

ется коэффициентом максимального заполнения объема наполнителем или критически возможное содержание наполнителя в ПКМ (γ_{max}). Для большинства наполнителей γ_{max} определяется как отношение насыпной плотности к истинной плотности наполнителя. Установлено, что γ_{max} для УВ марки УВИС-АК-П составляет 0,09 объ.% (7 мас.%), для ЛО-1-12Н/40- 0,07 объ.% (5 мас.%), для «Белум»-0,122 объ.% (10 мас.%) при введении их в объем ПТФЭ.

Для улучшения качества смешения ПТФЭ и УВ марки УВИС-АК-П использовали технологию получения концентратов наполнителя в полимере с последующим его разбавлением полимером до необходимого содержания наполнителя. Применение данного подхода обусловлено тем, что, чем больше содержание наполнителя в полимерной смеси, тем выше возникающие напряжения сдвига в процессе смешения, способствующие эффективному смешению компонентов [3].

Исследования физико-механических и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ в зависимости от концентрации УВИС-АК-П и технологии смешения представлены в таблице 1.1. Установлено, что физико-механические характеристики композитов, полученных простым смешением, значительно ниже аналогичных характеристик исходного полимера и композитов, полученных введением наполнителя через концентрат, что, вероятно, обусловлено неравномерным распределением волокон в полимерной матрице. Использование технологии введения наполнителя через концентрат обеспечивает повышение модуля упругости и прочности при сжатии композитов, содержащих 1-3 мас.% УВ, на 20-40% при сохранении величины относительного удлинения при разрыве на уровне исходного полимера. При увеличении концентрации до 5 мас.% происходит снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ. Максимальное повышение износостойкости на данном этапе составляет в 490 раз по сравнению с исходным полимером при содержании УВИС-АК-П 3 мас.%. Таким образом, использование технологии поэтапного смешения обеспечивает более равномерное распределение наполнителя, сопровождающееся ростом плотности упаковки частиц в композите. Однако, эффективность данного подхода снижается с увеличением концентрации УВ. Вероятно, с увеличением содержания УВ происходит формирование рыхлой, пористой структуры, что приводит к снижению плотности и повышению структурной неоднородности композита.

Таблица 1.1 - Физико-механические свойства ПКМ на основе ПТФЭ в зависимости от концентрации УВИС-АК-П и технологии получения

Состав	Технология	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа	$\sigma_{сж}$ при 10% деформации, МПа	$\sigma_{сж}$ при 25% деформации, МПа	I , мг/ч
ПТФЭ	-	20	304	469	14	23	161,00

ПТФЭ+1 мас.% УВИС-АК-П	1	15	157	461	15	22	6,30
ПТФЭ+3 мас.% УВИС-АК-П	1	14	117	507	15	23	3,20
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	1	14	117	435	16	21	0,80
ПТФЭ+1 мас.% УВИС-АК-П	2	22	336	539	18	29	1,09
ПТФЭ+3 мас.% УВИС-АК-П	2	20	314	568	18	31	0,33
ПТФЭ+5 мас.% УВИС-АК-П	2	17	304	601	19	31	0,43

Примечания: 1 - простое смешение; 2 - смешение с получением концентратов

В таблице 1.2 представлены результаты исследования физико-механических характеристик и плотности композитов на основе ПТФЭ и волокон марок ЛО-1-12Н/40 и «Белум».

Таблица 1.2 - Физико-механические свойства ПКМ на основе ПТФЭ в зависимости от содержания и марки УВ

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_p , МПа	ρ , г/см ³
ПТФЭ	20	304	469	2,17
«Белум»				
ПТФЭ + 1 мас.% УВ	18±	323	597	~2,13
ПТФЭ + 2 мас.% УВ	20±	362	569	~2,13
ПТФЭ + 5 мас.% УВ	17	333	629	~2,10
ПТФЭ + 10 мас.% УВ	14	15	658	~1,91
ЛО-1-12Н/40				
ПТФЭ + 1 мас.% УВ	16	337	683	~2,18
ПТФЭ + 2 мас.% УВ	20	329	605	~2,12
ПТФЭ + 5 мас.% УВ	16	57	740	~2,09
ПТФЭ + 10 мас.% УВ	12	12	911	~1,94

Видно (таблица 1.2), что с ростом концентрации УВ происходит снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ, а также (рисунок 1.2) изменение характера кривых деформации ПКМ при растяжении: при малом наполнении наблюдается классическая картина деформирования с образованием «шейки» и явно выраженным пределом текучести (пластичность или деформационное раз-

мягчение) (рисунок 1.2, а), с повышением концентрации волокон характер разрушения меняется на вязко-упругий – образец разрушается до достижения плато текучести (рисунок 1.2, б).

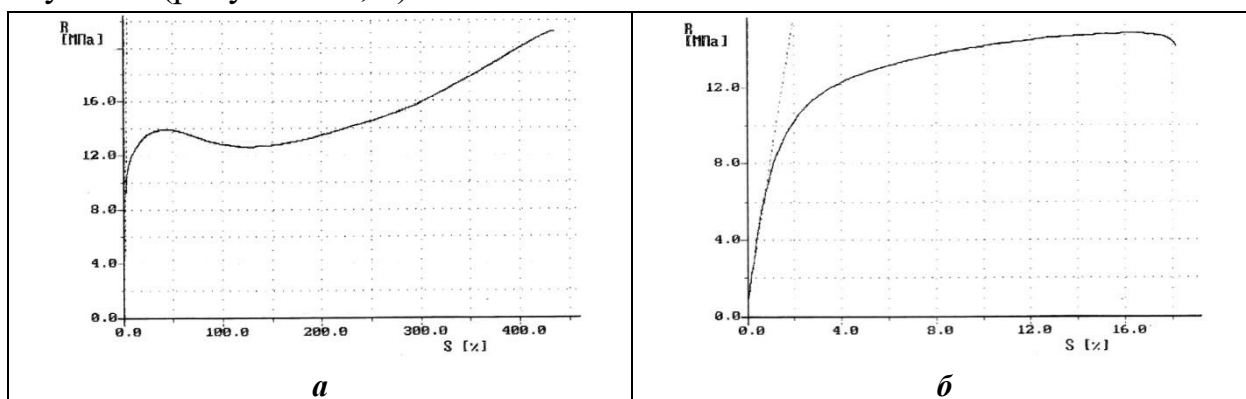


Рисунок 1.2 - Характер деформационно-прочностных кривых ПКМ в зависимости от концентрации УВ: а) ПТФЭ+1-2 мас.% УВ (не хрупкое разрушение); б) ПТФЭ + 10 мас.% УВ (вязко-упругое разрушение)

Причем снижение деформационно-прочностных характеристик и изменение характера разрушения композитов, содержащих УВ марки ЛО-1-12Н/40, происходит при концентрации 5 мас. %, а при введении волокон марки «Белум» в области 10 мас.%. Это вероятно обусловлено разной величиной критического объемного содержания (φ_m) УВ в ПТФЭ: для УВ марки «Белум» она достигает при содержании 10 мас.%, а для УВ марки ЛО-1-12Н/40 при 5 мас.%.

Известно, что когда концентрации наполнителя приближается к максимально критическому объемному ее содержанию φ_m в композите наблюдается так называемое «обратимость» упрочняющего действия наполнителей, т.е. при деформировании высоконаполненного композита в его матрице возникают большие внутренние перенапряжения, что и вызывает снижение деформационно-прочностных характеристик композита[4]. Исключением из этого является прочность при сжатии ПКМ. Установлено, что при наполнении ПТФЭ УВ прочность при сжатии увеличивается с ростом концентрации наполнителя (рисунок 1.3).

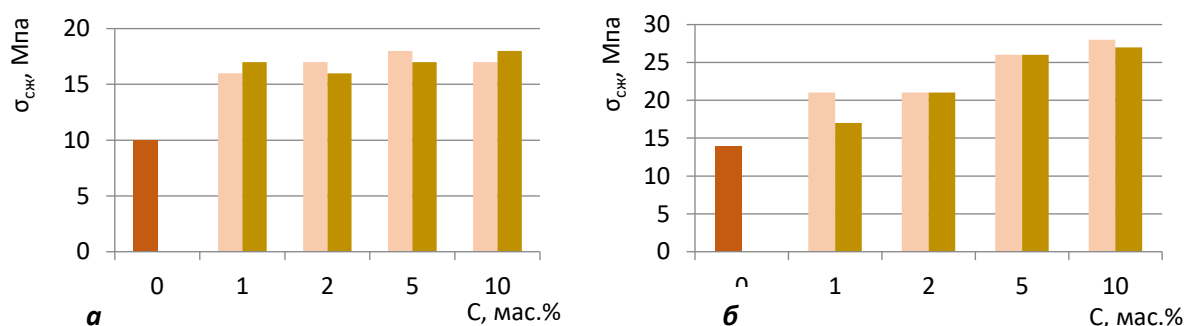


Рисунок 1.3 - Зависимость прочности при сжатии ПКМ на основе ПТФЭ от содержания и марки УВ: а) при 5% деформировании; б) при 10 % деформировании

Установлено, что прочность при 5 %-м сжатии увеличивается на 80%, а при 10% - в 2 раза по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Это объясняется механическим торможением пластического деформирования полимерной матрицы за счет высокого содержания высокомодульного жесткого наполнителя и формирования армированной системы.

Скорость массового изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ, содержащих дискретные УВ, снижается при повышении концентрации наполнителя (рисунок 1.4). Снижение скорости массового изнашивания при повышении концентрации УВ связано с возрастанием жесткости и сопротивляемости к износу полимерного материала, в котором большой вклад вносят сами частицы УВ. При этом композиты, наполненные УВ марки Белум, характеризуются повышенной износостойкостью по сравнению с композитами, содержащими не обработанные фторорганическими соединениями УВ марки ЛО-1-12Н/40. Это, видимо, связано с повышением уровня адгезионного взаимодействия ПТФЭ-Белум, за счет поверхностной обработки УВ фторорганическими соединениями.

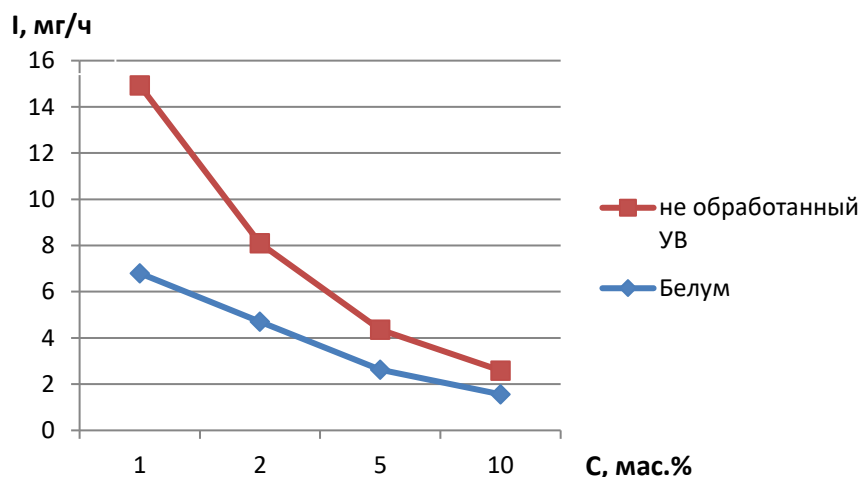


Рисунок 1.4 - Зависимость скорости массового изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ от концентрации и марки УВ

Для модифицирования СВМПЭ (марка GUR-4150 с молекулярной массой 9,2 млн.) также использовали УВ марки ЛО-1-12Н/40 и Белум. Образцы получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 180°C. Механическое перемешивание порошков СВМПЭ и УВ проводили в лопастном смесителе. Наполнители вводили в полимерную матрицу в количестве от 1 до 10 мас.%. Физико-механические и триботехнические характеристики модифицированного СВМПЭ в зависимости от концентрации и марки УВ приведены в таблице 1.3. Установлено, что при наполнении СВМПЭ УВ марки ЛО-1-12Н/40 в количестве до 5 мас.% остается на уровне ненаполненного полимера, в то время как скорость массового изнашивания снижается до 3,3 раз (таблица 1.3). При наполнении СВМПЭ модифицированным волокном «БЕЛУМ» наблюдается

улучшение деформационно-прочностных характеристик до 10%, и снижение скорости массового изнашивания до 3,5 раз. Снижение деформационно-прочностных характеристик композитов на основе СВМПЭ, содержащих 10 мас.% УВ марки ЛО-1-12Н/40 и марки «Белум», видимо, связано с разными значениями критического объемного содержания (φ_m) УВ в СВМПЭ: для УВ марки «Белум» она достигает при содержании выше 10 мас.%, а для УВ марки ЛО-1-12Н/40 соответствует 5-7 мас.%.

Установлено снижение коэффициента трения композитов по сравнению с исходным полимером, что можно объяснить уникальными антифрикционными свойствами углеродных волокон, выступающих в роли твердой смазки.

Таблица 1.3 - Физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе СВМПЭ и углеродных волокон

Композит	$\varepsilon_p, \%$	σ_p МПа	l , мг/ч	f
СВМПЭ (GUR-4150)	280	36	0,53	0,30
СВМПЭ+1мас.% УВ(ЛО-1-12Н/40)	300	34,6	0,20	0,19
СВМПЭ+2мас.% УВ(ЛО-1-12Н/40)	300	34,3	0,16	0,20
СВМПЭ+3мас.% УВ(ЛО-1-12Н/40)	295	34,8	0,26	0,26
СВМПЭ+5 мас.% УВ(ЛО-1-12Н/40)	280	38,6	0,20	0,28
СВМПЭ+10 мас.% УВ(ЛО-1-12Н/40)	220	32,0	0,23	0,25
СВМПЭ+ 1мас.% УВ «Белум»	305	33,3	0,16	0,16
СВМПЭ+ 2мас.% УВ «Белум»	310	35,0	0,15	0,20
СВМПЭ+ 3мас.% УВ «Белум»	300	32,8	0,19	0,23
СВМПЭ+ 5 мас.% УВ «Белум»	290	36,0	0,16	0,27
СВМПЭ+ 10 мас.% УВ «Белум»	260	35,0	0,20	0,27

Таким образом, на основании проведенных исследований показана перспективность использования углеродных волокон в качестве армирующего элемента СВМПЭ с целью получения новых композитов с высокими триботехническими характеристиками, предназначенные для эксплуатации в условиях ограниченной смазки или сухого трения. Установлено, что для повышения деформационно-прочностных характеристик и износостойкости ПКМ на основе СВМПЭ эффективно использование в качестве наполнителя УВ марки «Белум», что, вероятно, связано более прочным межфазным взаимодействием СВМПЭ-волокно за счет гидрофобного фторорганического покрытия на поверхности этих УВ.

Однако, на данном этапе исследований модификация ПТФЭ и СВМПЭ углеродными волокнами использование УВ в качестве наполнителей не привело к

значимому повышению эксплуатационных свойств ПКМ, что связано с технологическими сложностями введения частиц УВ в полимер и формированию рыхлой и пористой структуры, особенно при превышении концентрации УВ выше 5 мас.%. Для более эффективного решения этой задачи необходимо применение новых методов и технологических способов, которые бы позволили улучшить взаимодействие УВ с полимерной матрицей, что должно привести к существенному повышению механических и триботехнических свойств композитов

Научная новизна. Для улучшения физико-механических и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ показана перспективность использования технологии введения УВ через концентрат наполнителя в полимере с последующим его разбавлением полимером до необходимого содержания наполнителя. Установлена зависимость изменения деформационно-прочностных характеристик ПКМ от значений критического объемного содержания УВ в полимере

1.2 Определение перспективности применения новых видов каучуков (эпихлоргидриновых, гидрированных бутадиен-нитрильных, бутадиен-изопреновых) для изготовления морозостойких резинотехнических изделий

Для надежной работы машин и механизмов, технологического оборудования, эксплуатирующихся в экстремальных условиях холодного климата РФ необходима разработка морозостойких резин (до -55°C и ниже) с повышенным уровнем упруго-прочностных характеристик и стойкости к углеводородным средам и износу. Среди ассортимента промышленно выпускаемых в России каучуков, а также ведущими мировыми производителями, в настоящее время наибольший интерес представляют новые промышленно освоенные эпихлоргидриновые (ЭПХГК), гидрированные бутадиен-нитрильные (ГБНК) и бутадиен-изопреновые (дивинил-изопреновые) каучуки (СКДИ).

ЭПХГК представляют с собой гомополимер эпихлоргидрина или его сополимеры с оксидом этилена, или оксидом пропилена, или аллилглицидилового эфира [5]. Резина на основе эпихлоргидриновых каучуков обладает масло-, нефте-, бензо-, газо- и озоностойкостью в достаточно широком температурном диапазоне. Лидером по производству ЭПХГК под торговой маркой «Hydrin» является “Zeon Chemicals L.P.” (США). Наибольший интерес представляет каучук марки HydrinT6000, который является новым продуктом компании. HydrinT6000 представляет собой тройной сополимер эпихлоргидрина, оксида пропилена и аллилглицидилового эфира, с небольшой ненасыщенностью ввиду наличия звеньев аллилглицидилового эфира. Он обладает самой низкой температурой стеклования ($T_{\text{ст}} -60^{\circ}\text{C}$) из всех торговых марок ЭПХГК, представленных данной компанией и, тем самым, представляет большой интерес для создания на его основе морозостойких резин [6].

ГБНК получают синтезом БНК с последующим гидрированием. Применение резин на основе ГБНК для изготовления резинотехнических изделий (РТИ)

вызывает интерес, т.к. по свойствам он сходен с БНКС и даже по некоторым параметрам существенно его превосходит, что обусловлено насыщением двойных связей при гидрировании БНК. ГБНК проявляет сопоставимую с БНК устойчивость к низким температурам и высокую устойчивость к высоким температурам и углеводородным средам, озону, старению и, в зависимости от марки, имеет рабочий диапазон от -45°C до $+165^{\circ}\text{C}$ (БНК от -55°C до $+100^{\circ}\text{C}$). Основными зарубежными производителями ГБНК являются “Zeon Chemicals L.P.” (США, торговая марка «Zetpol») и Lanxess (Германия, торговая марка «Therban»). В России ГБНК разрабатываются в Воронежском филиале ФГУП «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева, ООО «НИОСТ» (г. Томск), но отечественное серийное производство не налажено [7].

Бутадиен-изопреновые (дивинил-изопреновые) каучуки (СКДИ) представляют собой статистический цис-1,4-сополимер бутадиена с изопреном с использованием «неодимовых» катализаторов. Известны марки бутадиен-изопреновых каучуков СКДИ-15 и СКДИ-24, отличающиеся содержанием изопреновых звеньев. Наличие изопреновых звеньев в каучуках по сравнению с серийными бутадиеновыми (дивиниловыми) каучуками (СКД) определяет его преимущество, заключающееся в подавлении процессов кристаллизации, связанных с высокостереорегулярностью СКД, соответственно СКДИ обладают повышенной морозостойкостью. При этом, чем больше доля изопреновых звеньев в каучуке, тем лучше проявляется эта способность. По комплексу технических свойств резины на основе СКДИ превосходят резины из индивидуальных каучуков, обладают высокой износостойкостью и усталостной выносливостью. Однако, стойкость к углеводородным средам, как и стойкость индивидуальных каучуков – низкая. Тем не менее, как каучук, имеющий высокую морозостойкость, СКДИ является перспективным для изготовления шин, конвейерных лент, уплотнений, не контактирующих с углеводородными средами. СКДИ синтезированы в ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург), их промышленное производство налажено в ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Татарстан) и Lanxess (Германия)[5, 8]. В настоящее время в ПАО «Нижнекамскнефтехим» выпуск СКДИ приостановлен.

Для определения перспективности применения представленных каучуков для изготовления морозостойких резин составлены опытные рецептуры резиновых смесей на основе СКДИ-15 и Hydrint6000. Исследования свойств резин на основе ГБНК проводили на готовых резиновых смесях марки 29333-М производства ОАО «Курскрезинтехника» (г. Курск). Результаты исследований их основных технических свойств приведены в таблице 2.1.

Видно, что резины на основе каучуков Т6000 и СКДИ-15 характеризуются высокой морозостойкостью и износостойкостью, а также удовлетворительными прочностными и релаксационными характеристиками (по показателю остаточной деформации сжатия -ОДС). Коэффициент морозостойкости (k_m) резины на

основе СКДИ-15 при температурах от -55 до -60° С составляет примерно 0,7; резины на основе ЭПХГК при -55°С - 0,40. Согласно требованиям, предъявляемым к РТИ, эксплуатирующихся в зонах холодного климата (ГОСТ 14892-69) при работе на воздухе показатели коэффициента морозостойкости при минус 60 и минус 50 °С должны быть не менее 0,2 и 0,4 - 0,5 соответственно. Следовательно, показатели k_m представленных резин, имеющие достаточно высокие значения при низких температурах, говорят об их высокой морозостойкости. Установлено, что резина на основе ГБНК характеризуется повышенными прочностными характеристиками и низкой ОДС. Однако, данная резина не показала стойкости к низким температурам. Даже при температуре -20 °С, k_m имеет значение ниже предельного - 0,2.

Таблица 2.1 - Физико-механические свойства резин на основе различных каучуков

№	Материал	Резина на основе СКДИ-15 (ПБ+ПИ)	Резина на основе HydrinT6000 (ЭПХГК)	Резина марки 29335-М на основе ГБНК
1	Условная прочность при растяжении, МПа	11,1	9,3	16,8
2	Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	1,4	4,8	2,4
3	Относительное удлинение при разрыве, %	674	230	646
4	Твердость по Шору, у.е.	56	74	64
5	Остаточная деформация после сжатия, % (100 °С x 24ч)	55	61	25
6	Объемный износ, см ³	0,040	0,126	-
7	Коэффициент морозостойкости при растяжении, при -55°С -60°С	0,746 0,761	0,432 0,185	0,021 (кристаллизация)
8	Степень набухания, % (ГОСТ 9.030-40) Стандартная жидкость 1 Стандартная жидкость 3	44,2 100,0	- 1,6	- 6,1

Дополнительные исследования с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что при низких температурах у резины на основе ГБНК начинает протекать процесс микрокристаллизации (рисунок 2.1).

Поэтому в дальнейших исследованиях необходимо принять меры по ее подавлению, что потребует корректировки в рецептуре.

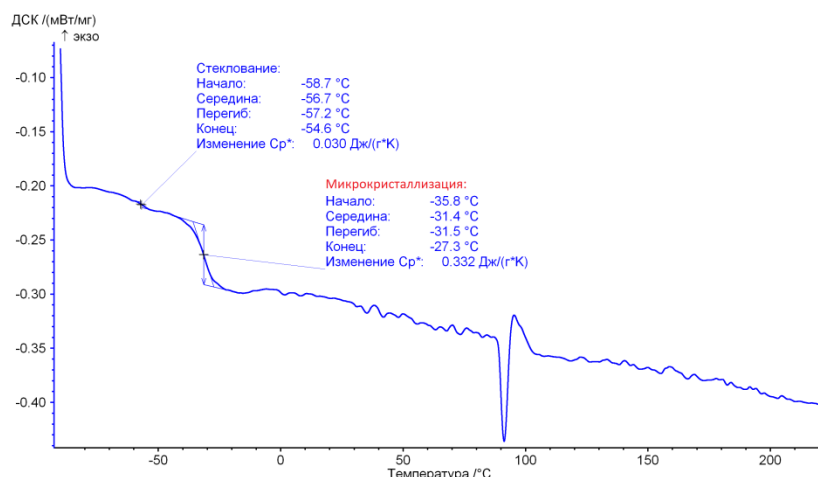


Рисунок 2.1 – Термограмма ДСК резины на основе ГБНК

Научная новизна: Показана перспективность использования каучуков СКДИ-15 и HydrinT6000 для изготовления резин с повышенной морозостойкостью, способных надежно эксплуатироваться в экстремальных условиях холодного климата РФ. Результаты предварительного исследования основных технических свойств резин на основе СКДИ-15 и HydrinT6000 показали высокий уровень морозостойкости и износостойкости с удовлетворительными прочностными и релаксационными характеристиками. Для резин на основе ГБНК промышленной марки 29333-М (производства ООО «Курскрезинотехника») при низких температурах проявляются процессы микрокристаллизации, что значительно ухудшает их морозостойкость.

Практическая значимость: разработаны опытные рецептуры резиновых смесей на основе каучуков СКДИ-15 и HydrinT6000, которые в дальнейшем послужат основой рецептуростроения резиновых смесей для получения морозостойких резино-технических изделий различного назначения. Получены 2 акта внедрения.

1.3 Определение перспективных наполнителей (волокна, нанонаполнители) для армирования трубных марок полиэтилена (ПЭ). Разработка составов полиэтиленовых композитов для изготовления труб

Исследованы полиэтиленовые композиты, содержащие в качестве наполнителей нанодисперсные и волокнистые материалы разной природы, в том числе, рубленые волокна с предварительно обработанной поверхностью. В качестве нанонаполнителей полиэтилена использовали синтетическую шпинель магния (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск) и природные цеолиты Хонгурин Кемпейдйского месторождения Республики Саха (Якутия). В качестве волокнистых наполнителей выбраны углеродные во-

локна (УВ) марки ЛО-1-12Н/40 («Светлогорскхимволокно», Беларусь) и базальтовые волокна (БВ) марки СВ-Б-13-4С(ООО «Технология базальтовых материалов», Республика Саха (Якутия)). Для интенсификации взаимодействия в системах волокно/наполнитель использовали поверхностно-модифицированные волокна: БВ – путем наращивания на их поверхности углеродных нановолокон (наноструктурирование производилось на базе лаборатории Мембранных каталитических процессов Института катализа СО РАН им. Г.К.Борескова), УВ – нанесением слоя фторорганических соединений (*Институт механики металлополимерных систем* имени В.А. Белого, Беларусь, промышленное наименование УВ - «Белум»). В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен (ПЭ) марки ПЭ2НТ11 (ОАО «Казаньоргсинтез»). Концентрация нанонаполнителей составляла 0,05-5,0 мас. %, волокон – 1-20 мас. %.

Исследованы физико-механические характеристики полиэтиленовых композиционных материалов (рисунок 3.1). Установлено, что при использовании в качестве модифицирующих добавок шпинели магния и цеолитов в концентрациях, не превышающих 1 мас. %, существенно возрастает прочность композитов при разрыве и улучшаются деформационные характеристики полиэтилена. Выявленные закономерности объясняются эффектом микромодифицирования надмолекулярной структуры полимера, обеспечивающего частичный переход аморфной составляющей полимера в кристаллическую фазу, что сопровождается ростом прочности и удлинения при разрыве полимера [9, 10].

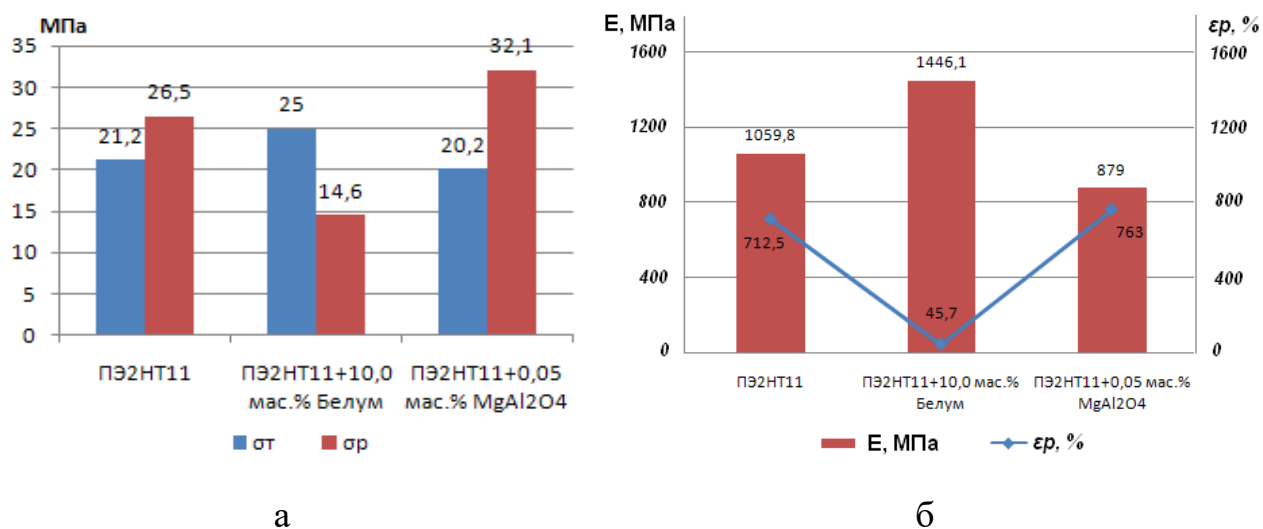


Рисунок 3.1 - Физико-механические характеристики полиэтиленовых композиционных материалов: а – прочность при разрыве (σ_p) и предел текучести при растяжении (σ_T); б – модуль упругости (E) и удлинение при разрыве (ϵ_p)

Эффективность волокнистых наполнителей в общем случае проявляется в области концентраций 5-10 мас.%, что проявляется в росте предела текучести при растяжении и модуля упругости композиционных материалов. Наиболее вы-

сокие значения указанных показателей достигнуты при введении 10 мас.% поверхностно-обработанных УВ (УВ марки «Белум»). Применение БВ как в исходном, так и в модифицированном состоянии являлось малоэффективным.

Для выявления закономерностей, полученных в ходе исследования физико-механических характеристик полиэтиленовых композиционных материалов, проведены электронно-микроскопические исследования поверхностей применявшихся волокон.

Результаты электронно-микроскопического исследования поверхности БВ показали, что поверхность исходных БВ (рисунок 3.2 а) характеризуется общей гладкостью с некоторой шероховатостью, которая, прежде всего, обусловлена наличием осколков самого волокна, образовавшихся в ходе измельчающего воздействия, а также технологических дефектов в виде потеков и налипов. Анализ микрофотографий БВ, поверхность которых модифицирована путем наращивания углеродных наноструктур (рисунок 3.2 б, в) показал, что после модификации на отдельных участках обнаруживаются хаотически расположенные наросты, представляющие собой пучки нановолокон толщиной от 8 до 250 нм (рис. 3.2 в). Вероятно, причиной низкой эффективности БВ (по показателям физико-механических характеристик композитов) в случае исходных волокон является отсутствие на их поверхности рельефных образований, что препятствует возникновению механических сцепок между компонентами, а в случае модифицированных – слабая закрепленность модифицирующего слоя на поверхности волокна, что приводит к выскальзыванию волокна из матрицы при разрушающем воздействии. Т.е. в обоих случаях в композитах не формируется прочная адгезионная связь волокно/полимер.

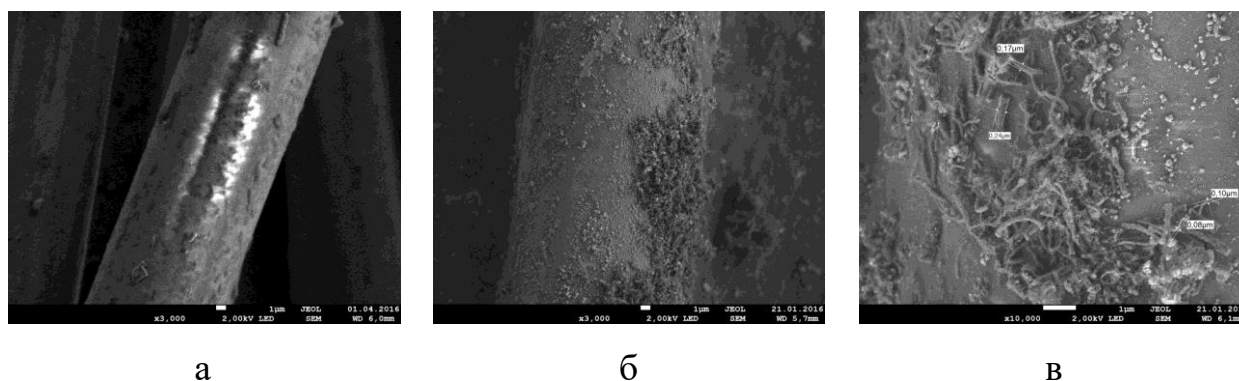
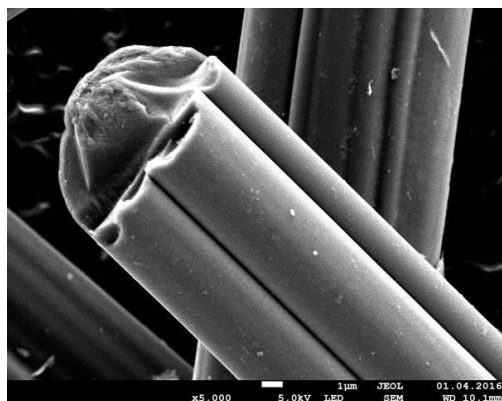


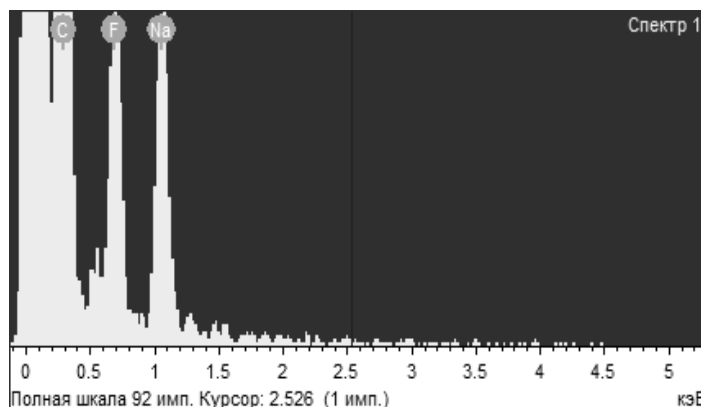
Рисунок 3.2 - Электронные микрофотографии БВ: исходных – а (x3000); модифицированных – б (x3000), в (x10000)

Электронно-микроскопические исследования УВ до и после модификации показал, что общий вид углеродных волокон до и после нанесения фторорганического слоя существенно не отличается (рисунок 3.3 а). Волокна имеют рельефную поверхность с продольными желобками, вытянутыми вдоль всей их поверх-

ности. Рентгеноспектральный анализ поверхности модифицированных углеродных волокон марки «Белум» (рисунок 3.3 б) выявил наличие фтора, входящего в состав фторорганических соединений модифицирующего покрытия (пленки).



а



б

Рисунок 3.3 Электронно-микроскопические исследования УВ: а – микрофотография исходных УВ (x5000); б – спектр распределения элементов на поверхности модифицированных УВ

Таким образом, высокие показатели модуля упругости, предела текучести при растяжении, а также низкие значения деформационных характеристик полиэтиленовых углепластиков обусловлены формированием прочной адгезионной связи между компонентами композита обеспечиваемой рельефностью волокна, способствующей возникновению механических связей между компонентами. В случае модифицированных УВ дополнительный вклад в усиление адгезионного взаимодействия компонентов вносит гидрофобное фторорганическое покрытие, характеризующееся низкой поверхностной энергией, что обеспечивает лучшее смачивание поверхности волокна расплавом полимера при изготовлении композитов, а, следовательно, более прочное межфазное взаимодействие.

Научная новизна. Установлены закономерности в изменении основных физико-механических показателей полиэтиленовых композитов, определяющиеся природой и дисперсностью наполнителей. Нанонаполнители обеспечивают переход аморфной фазы полимера в кристаллическую, что обеспечивает рост эластичности полимера и его прочности при разрыве. Эффективность углеродных волокнистых наполнителей определяется поверхностными характеристиками волокон, обеспечивающими высокий уровень адгезии между компонентами, что сопровождается ростом предела текучести при растяжении и модуля упругости, а также снижением деформационных характеристик.

Практическая значимость. Исследован широкий спектр полиэтиленовых композиционных материалов, выявлены эффективные наполнители полиэтилена, позволяющие в широком диапазоне изменять свойства полиэтиленовых композиционных материалов и формировать заданный комплекс физико-механических свойств..

1.4. Разработана технология сварки полиэтиленовых труб для газопроводов с помощью деталей сложной конфигурации с закладным нагревателем при температурах окружающего воздуха ниже допустимых для проведения сварочных работ без строительства временных укрытий. Исследованием динамики температурных полей установлено, что при сварке в условиях низких температур необходимо предварительно подогреть штатным закладным нагревателем до допустимой для проведения сварочных работ температуры, выполнить оплавление в стандартном режиме и охладить сварное соединение под слоем теплоизоляции. Эффективность предлагаемой технологии показана проведением сварки при естественно низких температурах (до минус 45 °С), испытаниями седлового отвода на отрыв при растяжении.

В качестве соединительной детали со сложной конфигурацией рассматривались седловые отводы, предназначенные для врезки ответвлений от магистральных газопроводов. Если в телах простой формы тепловые расчеты можно провести методом конечных разностей, то для сопряжений со сложной формой расчет температурных полей при сварке проводится методом конечных элементов (объемов). Для расчетов временных изменений температурных полей при приварке седловых отводов использовалась программа свободного доступа Dolphin/FEniCS, реализующая метод конечных элементов.

На примере моделирования теплового процесса приварки седлового отвода к газопроводу определены технологические операции, необходимые для проведения приварки седлового отвода при температурах воздуха ниже нормативного. Расчетами показано, что при низкой температуре окружающего воздуха (ОВ) получается объем расплава существенно меньший, чем при допустимой температуре, следствием которого будет недостаточное давление свариваемых поверхностей. Кроме того, при температуре ОВ, например -40 °С, максимальная температура при равных технологических параметрах сварки значительно снижается по сравнению с максимальной температурой при сварке при допустимых температурах. Следовательно, при сварке в условиях низких температур по существующему технологическому режиму даже при обеспечении одинаковых условий охлаждения вследствие быстрого достижения температуры кристаллизации преимущественно сформируется мелкокристаллическая структура, обуславливающая пластичность полиэтилена и низкое значение прочности соединения. На рис. 1 представлены распределения температур с одинаковыми границами зоны оплавления (изотермами со значением температуры 130 °С), полученные при различных температурах воздуха путем увеличения значения напряжения V , подаваемого в закладной нагреватель, и продолжительности нагрева t_n от рекомендованных значений при приварке в условиях допустимых температур.

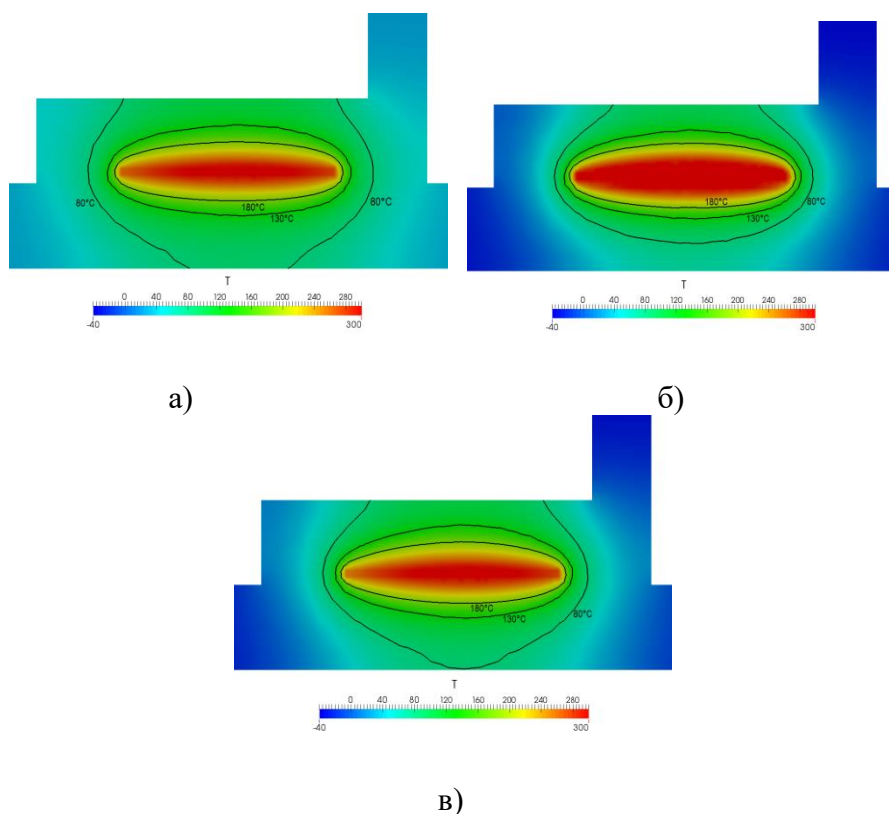


Рис. 1. Распределения температур с одинаковыми границами зоны оплавления в сечении седлового отвода и трубы вертикальной плоскостью при различных температурах ОВ и параметрах сварки: а - 20 °C, $V=39,5$ В, $t_H=210$ с; б - -40 °C, $V=48$ В, $t_H=210$; в - -40 °C, $V=39,5$ В, $t_H=315$ с

Расчеты показывают, что при изменении параметров сварки (напряжения и продолжительности нагрева), несмотря на одинаковые размеры зон оплавления, распределения температур существенно отличаются. Различие состоит в том, что при повышении мощности источника (напряжения) точки периферии прогреваются меньше, чем при увеличении продолжительности нагрева. При увеличении продолжительности нагрева при той же мощности источника теплоты зона термического влияния получится меньшего размера, чем при стандартной сварке, которое приведет к закономерности охлаждения сварного шва, отличающееся от динамики температурного поля при сварке в условиях допустимой температуры.

Далее предположим, что при охлаждении для полученных сварных соединений, с одинаковыми размерами зон оплавления, каким-либо способом обеспечивались одинаковые условия охлаждения, как при температуре окружающей среды 20 °C. Расчеты показывают, что процесс кристаллизации полиэтилена для сварных соединений, выполненных при температуре ОВ -40 °C, завершается (при температуре примерно 80 °C) на 12 минуте охлаждения. В соединении, выполненной при температуре ОВ 20 °C, кристаллизация завершается на 16 минуте охлаждения. На рис. 2 представлены распределения температур в соединениях, в которых обеспечивались одинаковые размеры зон оплавления, после 10 минут

свободного охлаждения при температуре 20°C.

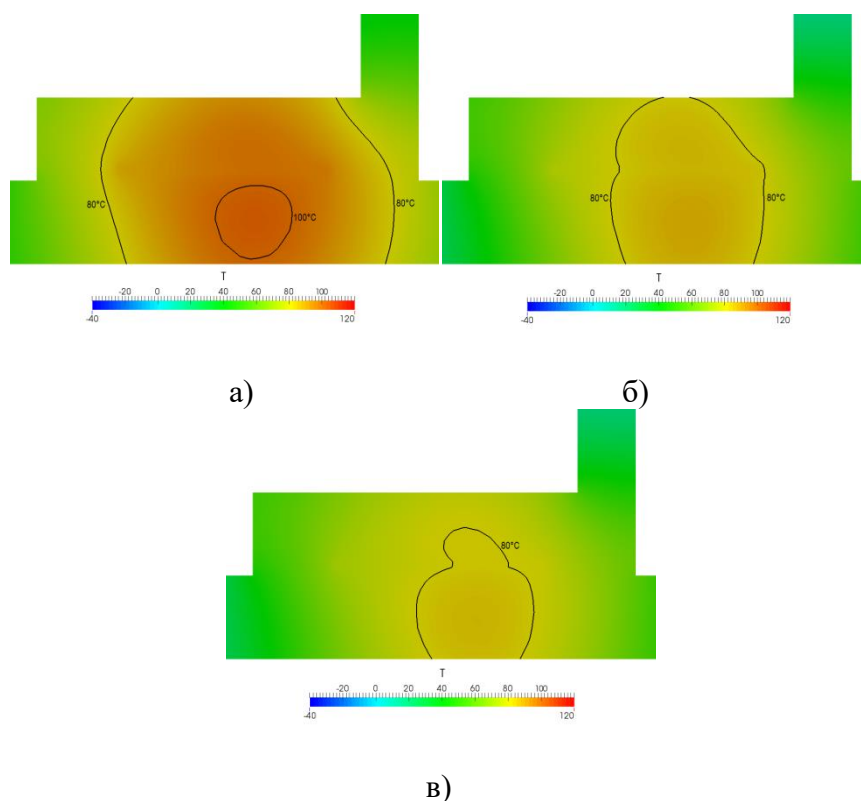


Рис. 2. Распределения температур после 10 минут охлаждения в сечении вертикальной плоскостью сварных соединений седлового отвода и трубы, полученных при различных температурах ОВ и параметрах сварки: а - 20 °C, $V=39,5$ В, $t_H=210$ с; б - -40 °C, $V=48$ В, $t_H=210$; в - -40 °C, $V=39,5$ В, $t_H=315$ с

Результаты расчета показывают, что при сварке при низких температурах обеспечение одинаковых объемов расплава и одинаковых условий охлаждения не позволяет получить динамику температурного поля, свойственную при приварке седлового отвода к трубе в условиях допустимых для сварки температур ОВ. Допустим, что при приварке седлового отвода к полиэтиленовой трубе при температурах ОВ ниже нормативных в сварном соединении обеспечиваются условия охлаждения, идентичные охлаждению при допустимых температурах. Тогда простым и практически реализуемым способом достижения динамики температурного поля, характерной при формировании сварного шва в условиях допустимой температуры ОВ, является предварительный подогрев зоны термического влияния до допустимой для сварки температуры с последующим оплавлением по регламентированному режиму.

Вычислительными экспериментами покажем, что предварительный подогрев без обеспечения необходимых условий охлаждения, также не приводит к формированию качественного сварного шва. Рассмотрим процесс тепловой процесс приварки седлового отвода к трубе, выполняемого при температуре ОВ ниже нормативной. Пусть, используя предварительный подогрев, в зоне термического влияния обеспечиваются условия охлаждения, идентичные охлаждению при допустимых температурах.

ческого влияния в конце нагрева (оплавления) получено распределение температуры, характерное при приварке при температуре ОВ 20 °С. Предположим, что далее охлаждение сварного соединения проводилось на открытом воздухе при температуре ниже нормативной. На рис. 3 представлено сравнение временных зависимостей максимальных температур при приварке седлового отвода к трубе при температуре -40 °С по описанному режиму и при допустимых для сварки при температурах 20 и -15 °С по регламентированному режиму. Аналогичные зависимости получаются и для других точек соединения.

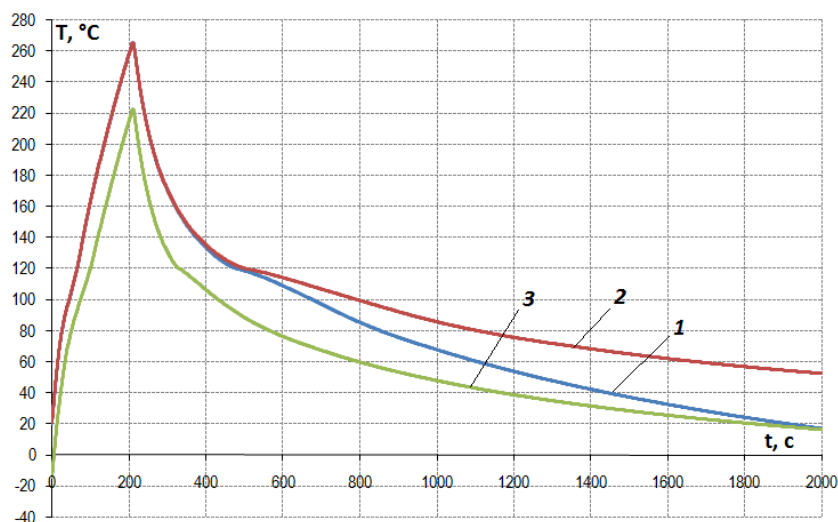


Рис. 3. Временные зависимости максимальных температур при различных режимах приварки седлового отвода к полиэтиленовой трубе: 1 – нагрев при температуре ОВ 20°С и охлаждение при -40°С; 2 – нагрев и охлаждение при температуре ОВ 20°С; 3 – нагрев и охлаждение при температуре ОВ -15°С

Результаты расчетов показывают, что при приварке в условиях низких температур обеспечение такого же распределения температуры в сварном соединении, как и при допустимой для сварки температуре, и охлаждение соединения на открытом воздухе при низкой температуре приводит к заметному увеличению скорости охлаждения. Для снижения темпа охлаждения необходимо использование теплоизоляции.

Таким образом, вычислительными экспериментами показана необходимость при приварке седлового отвода при температурах воздуха ниже нормативных добавления в стандартную процедуру технологических операций сварки предварительного подогрева штатным нагревателем и теплоизоляции при охлаждении.

На основе разработанной методики определены технологические параметры, согласно которым выполнена приварка седлового отвода 110/63 к полиэтиленовой трубе для газопровода ПЭ 100 SDR 11 Ø 110 при температуре окружающего воздуха – 45 °С. Приварка проводилась при следующих технологических параметрах предварительного подогрева и условии охлаждении на открытом воздухе:

- напряжение источника теплоты для подогрева – 17 В;

- продолжительность подогрева – 15 минут;
- продолжительность технологической паузы для выравнивания температур - 8 минут.
- толщина теплоизоляционного слоя - 2 см.

Оплавление производилось в штатном режиме, как при температуре окружающего воздуха 20 °С. Все операции проводились под слоем теплоизоляции расчетной толщины.

Для контроля качества приварки седловых отводов к полиэтиленовой трубе проводились испытания на отрыв при растяжении согласно СП 42-103-2003 (рис. 4).

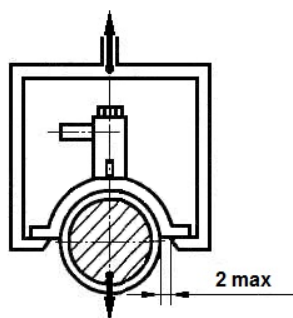


Рис. 4. Схема испытания седлового отвода на отрыв при растяжении

На рис. 5 приведены результаты испытаний седловых отводов, приваренных по предлагаемой технологии при температуре ОВ - 45 °С и по стандартному режиму при допустимой температуре ОВ 23 °С.

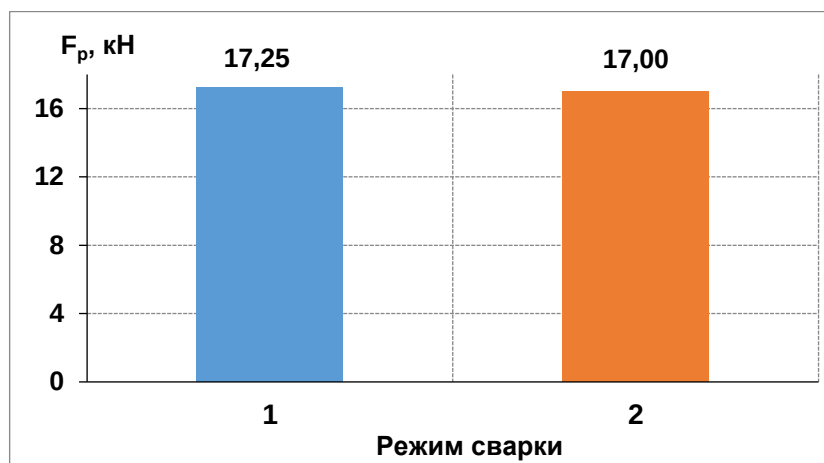


Рис. 5. Разрушающая нагрузка седловых отводов, приваренных при различных температурах окружающего воздуха: 1 – минус 45 °С (по предлагаемой технологии); 2 - +23 °С (стандартная сварка)

Разрушающие нагрузки испытанных седловых отводов практически одинаковы, что свидетельствует об эффективности предлагаемой технологии сварки полиэтиленовых труб с помощью деталей сложной конфигурации, основанной на расчете технологических параметров сварки с использованием метода конечных элементов.

Научная новизна. Впервые разработана технология сварки полиэтиленовых труб с помощью соединительных деталей сложной конфигурации, эффективность которой показана на примере приварки седловых отводов с закладным нагревателем к полиэтиленовым трубам газопровода при низких температурах окружающего воздуха без использования отапливаемых сооружений.

Практическая значимость. Разработанная технология может быть использована для монтажа газопроводов с помощью фитингов различной конфигурации в зимних условиях регионов холодного климата.

По 1.5. Исследовать влияние механоактивационной обработки ингредиентов бетонной смеси в различных аппаратах, реализующих метод свободного удара, на физико-механические свойства мелкозернистых бетонов.

Эффект механоактивации компонентов бетонной смеси заключается в переходе пассивной поверхности как вяжущих, так и инертных материалов к химически активному состоянию в результате измельчения и диспергации в помольных агрегатах. Несмотря на существующее многообразие способов измельчения, в промышленности в последнее время все более отчетливо прослеживаются тенденции в преобладании ударного воздействия на материал, как одного из наиболее эффективных способов разрушения твердых материалов [1]. В результате ударно-волнового диспергирования изменяется не только поверхность, но и структура и субструктура частиц. Все это приводит к существенному увеличению активности диспергируемого материала, получаемого на разнотипных помольных установках, что дает дополнительный ресурс для повышения физико-механических характеристик строительных материалов, изготавливаемых из механоактивированного сырья [2].

Механоактивацию проводили на 2 типах лабораторных мельниц, реализующих метод свободного удара: лабораторная шаровая, планетарные - АГО-2 и Пульверизетте-6, которые отличаются не только основными принципам измельчения, но и долей сочетания различных воздействий мелющих тел на диспергируемый материал. Так, механоактивация в шаровой мельнице осуществляется медленным ударом с истиранием, при этом мощность, подводимая к измельчаемому материалу, составляет от 30 до 50 Вт/г. Тогда как в планетарных мельницах активация осуществляется интенсивным ударом с истиранием и мощность составляет 9000 – 36000 Вт/г. При этом, центробежные силы, действующие на измельчаемый материал в планетарных мельницах, в десятки раз превышают силу воздействия на твердое тело в лабораторной шаровой мельнице. Используемые для исследований планетарные мельницы, в том числе, отличаются ускорением мелющих тел – 40g и 12g - для АГО-2 и Пульверизетте - 6, соответственно [3].

Механизм механического диспергирования и активации в процессе ударного воздействия происходит по нескольким схемам. Первая схема связана с образованием радиальных кольцевых трещин под действием удара. Вторая схема –

с появлением трещин в мономолекулярном адсорбционном слое с ростом давления ударной волны, которые оказывают расклинивающее действие и приводят к разрушению материала. Третья схема диспергирования осуществляется за счет обламывания краев частиц в местах контакта. Четвертая схема связана с нарушением межатомных и межмолекулярных связей под воздействием касательных напряжений. Однако, практически процесс диспергирования осуществляется одновременно по всем представленным схемам [4].

Механоактивации подвергали как исходные цемент и песок, так и цемент после года хранения в разгерметизированной упаковке.

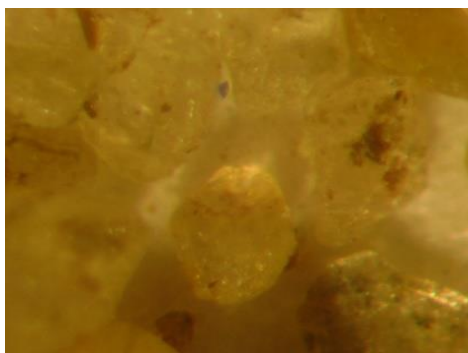
Установлено, что механоактивация цемента, независимо от типа активатора, позволила повысить марку лежалого цемента, увеличить удельную поверхность, сократить начало и конец схватывания (таблица 1).

Таблица 1 - Физико-механические характеристики цемента после механоактивации в разнотипных активаторах

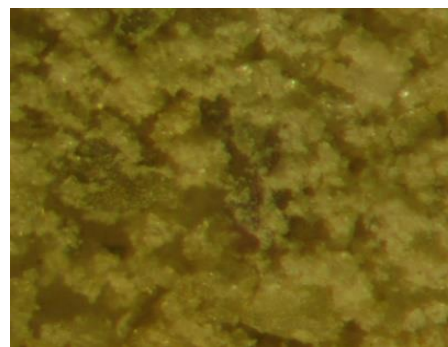
Характеристика цемента, тип мельницы	Нормальная густота теста, %	Сроки схватывания, мин		Удельная поверхность, м²/г	В/Ц	Активность вяжущего, МПа	
		начало	конец			изгиб	сжатие
ПЦ400 - свежий	26,0	3-50	5-20	0,89	0,40	5,8	42,5
ПЦ400 - 1 год хранения	27,2	3-50	6-30	0,76		3,9	35,8
ПЦ400 - 1 года хранения после механоактивирования в мельницах							
Шаровая	25,2	2-55	5-00	0,92	0,42	6,1	46,1
Пульверизетте	24,5	2-20	3-40	1,38	0,45	7,1	48,2
АГО-2	22,8	1-45	2-50	1,59	0,45	7,4	51,5

При измельчении песка методом свободного удара не только повышается его удельная поверхность, но и улучшается качество поверхности частиц за счет удаления и разрушения поверхностных неактивных пленок. При этом создается вновь образованная, улучшенная поверхность зерен песка, что повышает его реакционную способность в различных процессах.

На рисунке 1 представлены микрофотографии зерен исходного и активированного в течение 2 мин в планетарной мельнице АГО-2 речного песка. На фотографиях хорошо виден характер изменения поверхности песка после механоактивации. Окатанные исходные гранулы приобрели четкие угловатые очертания. Изменение цвета песка произошло вследствие очистки поверхности зерен от загрязнений. Изменился и характер поверхности, вместо блестящей и гладкой, она стала матовой и шероховатой. Кристаллы песка до механоактивации представляли собой окатанные зерна размерами от 10 до 20 мкм, после механоактивации его размеры уменьшились до 5 мкм.



а



б

Рисунок 1 - Зерна речного песка до (а) и после механоактивации (б)
(32 кратное увеличение на микроскопе МБС-10)

Исследования гранулометрического состава механоактивированных порошков цемента и песка проводили методом лазерной гранулометрии на установке «MicroSizer-201» (рисунки 2, 3).

Результаты анализа отражают зерновой состав механоактивированных ингредиентов бетонной смеси, механоактивированных в разнотипных аппаратах.

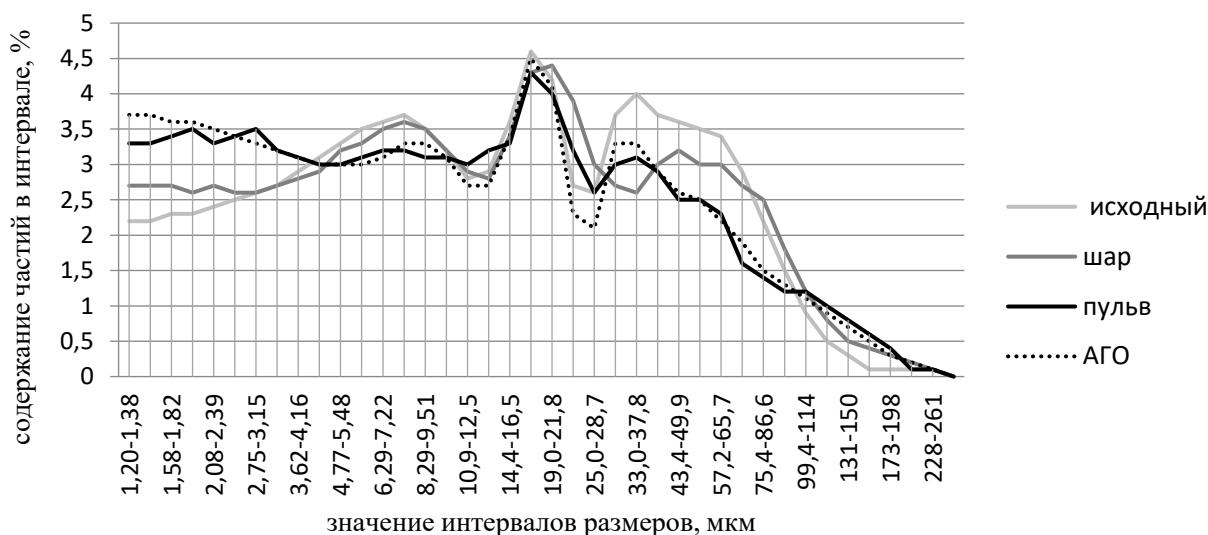


Рисунок 2 - График распределения по размерам частиц цемента, механоактивированного на разнотипных аппаратах

График распределения частиц цемента имеет полифракционный состав, со смещением в сторону меньших значений. Все кривые имеют несколько разных пиков содержания частиц и, независимо от способа механоактивации, один ярко выраженный общий - в интервале 15-30 мкм. При этом наблюдается равномерное распределение частиц в диапазоне 50 - 5 мкм и большой выход (до 35 %) очень мелкой фракции до 5 мкм. Тем не менее, большее содержание частиц размером меньше 5 мкм получается при активации в планетарной мельнице АГО - 2 (рисунок 2).

Анализ представленных данных гранулометрического состава механоактивированного на разнотипных аппаратах песка (рисунок 3) также свидетель-

ствует о его полидисперсности. Распределение частиц по размерам характеризуется основным пиком в области от 100 до 40 мкм со смещением в сторону мелких пылевидных частиц.

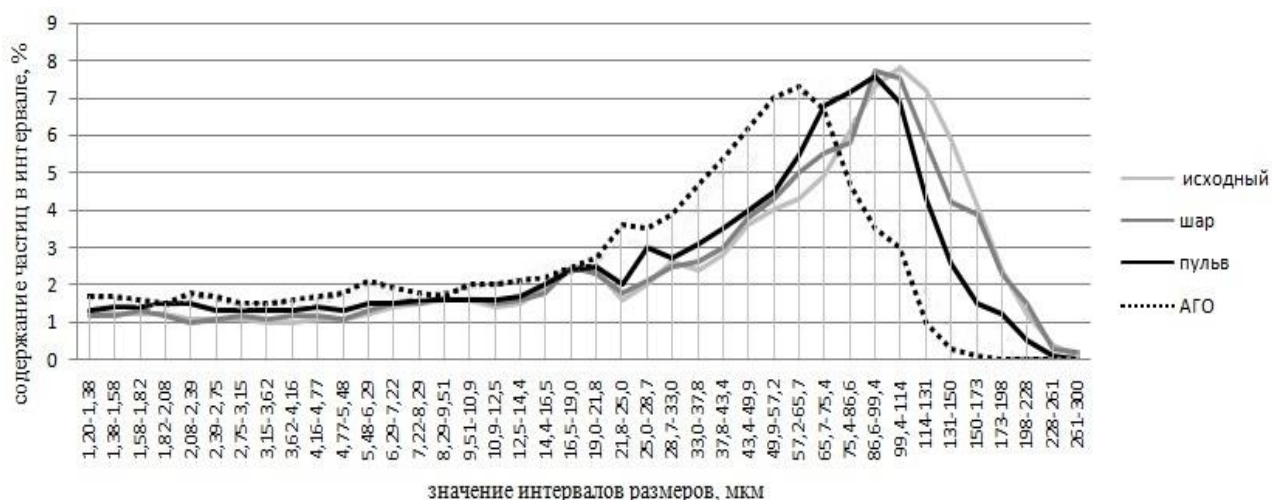


Рисунок 3 - График распределения по размерам частиц песка, механоактивированного на разнотипных аппаратах

Установлено, что независимо от вида и направления ударной нагрузки разрушение зерен песка происходит строго по одним и тем же дефектным зонам. Различие в соотношении мелких и крупных частиц, вероятно, связано лишь со скоростью «раскрытия» одних дефектных зон по отношению к другим.

Наиболее лучшее диспергирование песка наблюдается при активации в планетарной мельнице АГО-2, также, как и в случае с активацией цемента, значительно уменьшается размер частиц и увеличивается содержание частиц более мелкой фракции (менее 5 мкм).

Исследования гранулометрического состава исходных ингредиентов бетонных смесей коррелируют с результатами по удельной поверхности, полученными методом БЭТ, и подтверждают преимущество механоактивации в планетарной мельнице АГО-2.

Таким образом, исследование текстурных характеристик ингредиентов бетонных смесей показало высокую эффективность использования механоактивационных аппаратов, реализующих измельчение материалов методом свободного удара, при их подготовке для улучшения физико-механических свойств бетонов.

Для исследования влияния механоактивационной обработки ингредиентов бетонной смеси на физико-механические свойства мелкозернистых бетонов в композиционную смесь вводили от 10 до 50 масс. % активированных цемента и песка взамен исходных.

В таблице 2 представлены результаты исследования стандартизованными методами физико-механических свойств модифицированных бетонных образцов оптимальных составов.

Таблица 2 - Физико-механические свойства модифицированных бетонных образцов

Свойства	Исходные образцы	Образцы, модифицированные активированными в различных аппаратах добавками цемента		
		Шаровая (20 масс.%)	Пульвиризетте - 6 (30 масс.%)	АГО-2 (30 масс.%)
Плотность, кг/м ³	1967	1991	1990	2002
Прочность при сжатии, МПа	24,0	29,4	37,3	42,1
Прочность при сжатии после водопоглощения, МПа	29,1	32,1	29,4	39,4
Прочность при сжатии после промораживания, МПа	20,5	23,1	26,1	31,1

Анализ представленных данных показал, что прочность при сжатии, в том числе после испытаний на водопоглощение и промораживание-оттаивание, увеличивается для модифицированных образцов, независимо от используемого для активации модификатора измельчительного аппарата. Разработаны оптимальные рецептуры модифицированных бетонов, обеспечивающие максимальное улучшение свойств. При этом содержание механоактивированного цемента взамен исходного в образцах составляет 20 масс.% в случае его активации в шаровой мельнице и 30 масс.% - в Пульверизетте - 6 и АГО-2.

Аналогичные зависимости физико-механических свойств получены при испытаниях образцов, модифицированных механоактивированными добавками песка (таблица 3).

Таблица 3 - Физико-механические свойства модифицированных бетонных образцов

Свойства	Исходные образцы	Образцы, модифицированные активированными в различных аппаратах добавками песка		
		Шаровая (20 масс.%)	Пульвиризетте - 6 (30 масс.%)	АГО-2 (30 масс.%)
Плотность, кг/м ³	1967	1965	1976	1988
Прочность при сжатии, МПа	24,0	39,1	37,8	42,8
Прочность при сжатии после водопоглощения, МПа	29,1	41,3	38,4	49,7
Прочность при сжатии после промораживания, МПа	20,5	33,2	36,9	39,4

Таким образом, анализ физико - механических свойств модифицированных механоактивированными добавками цемента или песка бетонных образцов, как и в случае исследования их текстурных характеристик, подтверждает преимущество использования механоактивационных аппаратов для подготовки исходных ингредиентов.

Данные свойства модифицированных мелкозернистых бетонов обусловлены изменениями, происходящими при механоактивации исходных ингредиентов, и включают:

- образование активных центров на свежеобразованных поверхностях цемента и песка;
- формирование поверхностного слоя, в котором концентрируется «избыточная» энергия, за счет чего повышается химическая активность порошков при нормальных условиях и изменяется их реакционная способность;
- закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента на месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов песка.

Научная новизна: показана перспективность использования механоактивных аппаратов, реализующих метод свободного удара, для повышения качества исходных компонентов бетона, выполнен сравнительный анализ свойств ингредиентов бетонной смеси, активированных на разнотипных установках. Установлено повышение прочности мелкозернистых бетонов в 1,2 – 1,8 раза при добавке 20 – 30 масс.% активированных порошков цемента и песка к исходным.

Практическая значимость: применение упрочненных модифицированных бетонов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях Крайнего Севера, обеспечивает возможность уменьшить вес и расширить диапазон применения бетонных конструкций, повысить ресурс и надежность их эксплуатации.